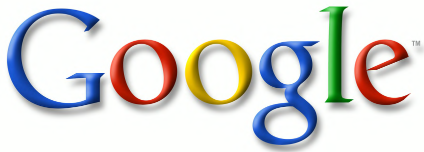
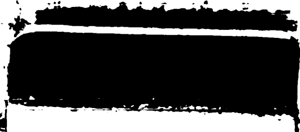




Фототипія В. Кіахъ, С. Петербургъ, Вас. Остр. Кадетская лин. № 7-2.

ВВЕДЕНІЕ

КЪ ПОЛНОМУ ИЗУЧЕНІЮ

ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ.

Butlerov, Aleksandr Mikhailovich

А. М. Бутлеровъ.

ВВЕДЕНІЕ

КЪ ПОЛНОМУ ИЗУЧЕНІЮ

ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ.

ПОСМЕРТНОЕ ИЗДАНІЕ,

дополненное учениками покойнаго по нѣмецкому переводу, просмотрѣнному самимъ авторомъ въ 1868 году.

Съ портретомъ автора.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Тип. В. Демакова, Новый пер., 7.
1887.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

Классъ третій.

Классъ четвертый.

ПРЕДИСЛОВІЕ

къ первому русскому изданію 1864 года [1]).

Обыкновенно проходитъ не мало времени прежде, чѣмъ учащемуся химіи, отъ знакомства съ отдѣльными фактами, удается перейти къ пониманію общихъ выводовъ, соединяющихъ факты въ одно стройное цѣлое, и убѣдиться въ томъ, что эти выводы дѣйствительно представляютъ законное, необходимое слѣдствіе современнаго развитія фактическихъ знаній. — Между тѣмъ, только обобщенія, или такъ называемыя теоріи, кладутъ прочную основу дѣйствительному знанію, при которомъ факты, являясь связанными общими идеями, легко укладываются въ памяти, каждый на свое мѣсто, и становятся настоящими звѣньями научной системы. — Начинающій долженъ, по неволѣ, на вѣру принимать главнѣйшія изъ общихъ понятій, необходимыя для уразумѣнія явленій; но когда нѣкоторый запасъ фактовъ уже сдѣланъ, то всякій, кто недовольствуется отрывочными знаніями, годными только для узкихъ прикладныхъ цѣлей, и хочетъ поглубже заглянуть въ науку, чувствуетъ потребность сознательнаго усвое-

[1]) «Введеніе къ полному изученію органической химіи», А. Бутлерова, ординарнаго профессора при Императорскомъ Казанскомъ университетѣ. Казань. Изданіе П. И. Фанъ-деръ-Флитъ. 1864 г.

нія тѣхъ общихъ воззрѣній, которыя могутъ освѣтить ему дальнѣйшій путь. — Обязанныя своимъ происхожденіемъ химіи органической, эти воззрѣнія естественно связаны съ ея изученіемъ.

Для удовлетворенія упомянутой потребности назначается это „Введеніе".

Чтобы разрѣшить мою задачу, я счелъ нужнымъ вполнѣ, но сжато, изложить теоретическія понятія, соотвѣтствующія, по крайнему моему убѣжденію, современному состоянію науки. Въ то же время, мнѣ казалось полезнымъ указать на дѣйствительное значеніе теорій въ химіи и предостеречь читателя отъ излишняго довѣрія къ нимъ. Чтобы рельефнѣе выставить это значеніе и дать возможность учащемуся отнестись, до нѣкоторой степени, критически къ различнымъ воззрѣніямъ, я излагаю, въ краткомъ историческомъ очеркѣ, главнѣйшія фазы развитія теоретической химіи. Факты, какъ основаніе общихъ понятій, необходимое для прочнаго знакомства съ теоріей, найдутъ здѣсь мѣсто на столько, на сколько успѣли они сгруппироваться въ научную систему, и лишь въ той подробности, какая кажется необходимой, для ознакомленія съ общимъ ходомъ превращеній веществъ, и вообще — съ ихъ главнѣйшими свойствами. Мелкія частности, обыкновенно представляющія, такъ сказать, варіаціи на одну и ту же главную тему, мнѣ кажется, скорѣе могли бы помѣшать цѣльности картины, чѣмъ сдѣлать ее болѣе ясною. — Наконецъ, понятія, принятыя здѣсь за основаніе, естественно приводятъ меня, въ концѣ предлагаемаго труда, къ попыткѣ охарактеризовать зависимость химическихъ отношеній тѣлъ отъ химическаго строенія.

Осмѣливаюсь думать, что существующія нынѣ руководства не сдѣлаютъ моего „Введенія" излишнимъ. Изъ новѣйшихъ сочиненій по органической химіи, изданныхъ не въ Россіи, одни ставятъ,

правда, теорію на видномъ мѣстѣ, но, по своей подробности, едва ли могутъ считаться удобными для начинающихъ,—другія не подвинулись, въ теоретическомъ отношеніи, далѣе Gerhardt'a, или даже отстали отъ него. Единственный и отличный, русскій оригинальный учебникъ органической химіи Менделѣева,—учебникъ не распространенный въ западной Европѣ, безъ сомнѣнія, только потому, что для него не нашлось еще переводчика,—помѣщаетъ теоретическія воззрѣнія не вполнѣ и на второмъ планѣ: онъ знакомитъ съ ними, но едва ли можетъ привести къ отчетливому пониманію необходимой связи, существующей между теоріей и фактами. Притомъ, смѣю думать, теоретическія понятія, здѣсь изложенныя, не представляютъ простаго повторенія того, что было уже сказано въ сочиненіяхъ другихъ авторовъ.

А. Бутлеровъ.

Казань, 14 января 1864.

КЪ ПОСМЕРТНОМУ ИЗДАНІЮ «ВВЕДЕНІЯ».

Этотъ классическій трудъ великаго учителя большинства русскихъ химиковъ и творца первой химической школы въ Россіи издается на средства А. Н. Аксакова и посильными трудами учениковъ и ученицъ покойнаго. Редакція изданія принадлежитъ нижеподписавшемуся, при дѣятельной помощи А. А. Волкова и А. И. Горбова. Свѣрку русскаго подлинника съ нѣмецкимъ изданіемъ 1868 года [1]) и переводъ дополненій, кромѣ вышеупомянутыхъ трехъ лицъ, производили: г-жа О. А. Давыдова, гг. И. В. Богомолецъ, В. П. Гадзяцкій, Н. С. Дрентельнъ, А. Э. Кесслеръ, С. П. Миклашевскій, С. А. Пржибытекъ, П. П. Рубцовъ, В. А. Солонина, В. Е. Тищенко и А. Е. Фаворскій.—При пользованіи книгой необходимо принять во вниманіе слѣдующее: 1) всѣ параграфы переведенные (частью или вполнѣ) обозначены, какъ и въ нѣмецкомъ изданіи, прибавкой буквъ a или b къ соотвѣтствующему знаку параграфа (напр. §§ 244a, 272a); 2) остальныя, менѣе существенныя, хотя и многочисленныя измѣненія, также какъ и подстрочныя примѣчанія къ нѣмецкому изданію, не отличены ничѣмъ; 3) добавленія, помѣщенныя въ нѣмецкомъ переводѣ въ концѣ книги, вставлены, въ видѣ особыхъ, обозначенныхъ звѣздочкою *) сносокъ, къ соотвѣтствующимъ мѣстамъ текста и 4) незначительныя отступленія отъ нѣмецкаго изданія 1868 года введены, вслѣдствіе замѣтокъ, найденныхъ мною въ нѣмецкомъ экземплярѣ, принадлежавшемъ лично покойному автору. Характеръ этихъ замѣтокъ съ ясностью указываетъ,

---

[1]) Lehrbuch der organischen Chemie zur Einführung in das specielle Studium derselben von A. Butlerow, Ord. Professor der Chemie an der Kaiserlichen Universität zu Kasan. Aus dem russischen übersetzte deutsche Ausgabe, vom Verfasser revidirt und mit Zusätzen vermehrt. Leipzig. Verlag von Quandt & Händel. 1868.

что онѣ сдѣланы рукою Александра Михайловича, вскорѣ (годъ или $1^1/_2$ спустя) послѣ выхода книги.

Закончивъ теперь наши труды по настоящему изданію, считаю необходимымъ сказать, что оно, начавшись съ Октября, должно было появиться въ свѣтъ ко дню 11 января 1887 г., когда дружная семья русскихъ химиковъ будетъ чествовать память того, кто былъ ея гордостью и лучшимъ украшеніемъ, память покойнаго автора этого сочиненія. Въ такой краткій срокъ изданіе только и могло состояться при участіи многихъ лицъ, но и при этомъ условіи спѣшность работы все же отозвалась на опечаткахъ и другихъ недосмотрахъ, отвѣтственность за которыя, конечно, падаетъ на одного меня.

Въ заключеніе нельзя не выразить искренней благодарности В. Ф. Демакову, въ типографіи котораго книга печаталась, за необыкновенную энергію, съ которою онъ осуществилъ наше предпріятіе.

Вся сумма, вырученная съ продажи книги, предназначается на образованіе фонда для выдачи преміи имени **А. М. Бутлерова** за лучшія первыя экспериментальныя изслѣдованія начинающихъ химиковъ въ Россіи.

Михаилъ Львовъ.

С.-Петербургъ.
13 декабря 1886 г.

ЗАМѢЧЕННЫЯ ПОГРѢШНОСТИ.

СТРАН.	СТРОКА.	*Напечатано:*	*Должно быть:*
12	16 св.	углеворододовородѣ	углеводородѣ
16	/6 св.	74-мя частями	88-ю частями
32	1 сн.	» » R	» » R′
—	13 сн.	$R''' + 1 = x - 1 = R''$	$R''' + 1 = x - 2 = R''$
35	15 сн.	$2CH_3J + CH(_3Zn)_2 =$	$2CH_3J + (CH_3)_2Zn =$
46	3 св.	$= CH[CH_2(CH)_3]$	$= CH[CH_2(CH_3)]$
70	11 сн. (въ сноскѣ).	стр. 419,	стр. 519,
74	7 св.	примѣненіе	допущеніе
92	7 св.	двуатомныя: одноосновныя	двуатомныя двуосновныя
—	11 св.	трехатомныя — $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO_3)\\H_3\end{matrix}\right\\}O_3$	трехатомныя,
93	8 св.	$(C_nH_mO)O''$	$(C_nH_mO)''O$
94	1 св.	$[(C_nH_m)''(HO)']H_2N$	$[(C_nH_m)''(HO)']'H_2N$
112	8 св.	сохраненномъ	сохраненнымъ
114	6 сн.	а потому	и вмѣстѣ съ тѣмъ
115	6 св.	какъ независимые	независимые
—	13 св.	постоянное количество	постоянное количество внутренней
116	8 св.	теермическій	термическій
117	15 св.	Thomson:	Thomsen:
118	15 св.	приходится сдѣлать выводъ,	приходится допустить,
—	20 св.	$1^3/_4$	$1^3/_4$ C
126	13 сн. (въ сноскѣ)	и постепенно утолщаются:	иначе онѣ постепенно бы утолщались.
128	8 св.	увеличеніемъ	уменьшеніемъ
134	2 сн. (въ сноскѣ)	и воды	и водорода
135	6 сн. (въ сноскѣ)	Принявъ химическую реакцію,	Если воспользоваться химической реакціей,
135	5 сн. (тамъ же)	за причину	какъ источникомъ
143	8 св.	двухосновныхъ кислотъ $C_nH_{2n-4}O_4$ (см. § 183)	двуосновныхъ кислотъ (см. § 183) —
153	18 сн.	$(CH_2(CH_3)$	$CH_2(CH_3)$
164	6 св.	$C_1H_{2n+1}Br$	$C_nH_{2n+1}Br$
169	4 св.	$C_6H\left\\{\begin{matrix}CO(OH)\\CO(OH)\\CO(OH)\end{matrix}\right.$	$C_6H_3\left\\{\begin{matrix}CO(OH)\\CO(OH)\\CO(OH)\end{matrix}\right.$
177	21 св.	Винный алкоголль.	Винный алкоголь.
183	6 св.	$\left\\{\begin{matrix}CH_2C\\CCl''\end{matrix}\right.$	$\left\\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CCl''\end{matrix}\right.$
203	6 св.	или этилированный мэтилъ.	или этилированный мэтилъ, или мэтилированный этилъ.
216	1 сн. (въ сноскѣ)	выше при $+20°$.	выше $+20°$.
230	4 сн. (въ сноскѣ)	ксенолу	ксенолу (ксиленолу)
235	19 св.	этиле-нгликола	этилен-гликола
244	3 сн. (въ сноскѣ)	этиле-нгликола	этилен-гликола

Стран.	Строка.	*Напечатано:*	*Должно быть:*
296	13 св.	намиленгидрата	амиленгидрата
335	2 сн. (въ сноскѣ)	креозотиновая	крезотиновая
356	19 св. (въ сноскѣ)	мезидиной	мезидиновой
418	5 сн.	тѣалкоголи	тѣ алкоголи
437	19 св.	сродство	родство
470	8 сн.	$\begin{matrix}\left.R\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}(S_2)''+\\ \left.R\right\}O\end{matrix}$	$\begin{matrix}\left.R\right\}S\\ \left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}(S_2)''+\\ \left.R\right\}S\end{matrix}$
471	4 сн.	$2\left(\left.\begin{matrix}PS\\R_2M\end{matrix}\right\}O_4\right)-$	$2\left(\left.\begin{matrix}PS\\R_2M\end{matrix}\right\}O_3\right)-$
479	9 сн.	$(R''_n\ _{n-1})$	(R''_nO_{n-1})
508	16 сн.	$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CO\\Na\end{matrix}\right\}O$
511	11 св.	китлота	кислота
522	21 св.	$=(R''_2H_4N_2)Br_2$	$=(R''_2H_4N_2)''Br_2$
527	13 сн.	тріамиминовъ	тріаминовъ
528	1 св.	$3\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\R'\end{matrix}\right\}\quad\right)+$	$3\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\R'\end{matrix}\right\}O\right)+$
551	12 св.	$\left.\begin{matrix}CO\\ \left[\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO(HO)\end{matrix}\right.\right]'\\H\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}CO\\ \left[\begin{matrix}CH_2\\CO(HO)\end{matrix}\right]'\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$
579	7 св.	такъ называемый	такъ называемой
585	18 св.	изъ нитриловъ	отъ нитриловъ
586	16 св.	ціанистый кали	ціанистый калій
588	20 св.	Хлористый ціанъ	Хлористый ціанъ CNCl
598	20 св.	$\left.\begin{matrix}CS\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2+$	$\left.\begin{matrix}CS\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}S_2+$
603	2 сн.	$=\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C_6H_6\\H\end{matrix}\right\}N_2$	$=\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N_2$
608	1 сн.	$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$
633	19 св.	R'_3AsJ и R'_3SbJ,	R'_4AsJ и R'_4SbJ,
643	1 св.	$[(CH_3)_2As]''$	$[(CH_3)As]''$
646	24 сн.	триметиларсинъ—при 120°,	тріэтиларсинъ—при 140°,
650	26 св.	аллюминіевымъ.	алюминіевымъ
667	22 св.	SC_9H_{11}	C_9H_{11}
685	4 св.	трисульфоглицериловая кислота, которая	трисульфоглицериловая кислота $\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\3[SO_2(HO)]'\end{matrix}\right.$ которая
699	18 сн.	здѣсъ	здѣсь
702	13 св.	$\left.\begin{matrix}R'_2\\H_3\end{matrix}\right\}Sn,$	$\left.\begin{matrix}R'_2\\H_2\end{matrix}\right\}Sn,$

20 декабря 1886 г.

ОБЩІЯ ПОНЯТІЯ.

Химія органическая есть химія углерода. 1. Разсматривая свойства химически-сложныхъ веществъ, легко отличить два типа и причислить къ тому или другому изъ нихъ значительную часть этихъ веществъ. Представителями перваго типа можетъ служить большинство минераловъ. — Вещества эти, при нагрѣваніи, при дѣйствіи воздуха и влажности, не измѣняются, или измѣняются весьма медленно и трудно. Вещества другаго типа, напротивъ, при тѣхъ же условіяхъ легко подвергаются измѣненію, таковы, напримѣръ, сахаръ, дерево, яичный бѣлокъ и проч. Возвышенная температура, безъ доступа воздуха, разрушаетъ ихъ, производя массу новыхъ продуктовъ; при доступѣ воздуха они способны сгорать безъ остатка; при обыкновенной температурѣ, дѣйствіи воздуха и влажности, они подвергаются обыкновенно измѣненіямъ, извѣстнымъ подъ названіемъ гніенія, тлѣнія.

Постоянствомъ, неизмѣняемостью характеризуются преимущественно тѣла, составляющія принадлежность мертвой, минеральной природы; а измѣнчивость, напротивъ, принадлежитъ въ особенности тѣмъ веществамъ, которыя свойственны организмамъ животныхъ и растеній. Вещества этого послѣдняго разряда отличаются названіемъ органическихъ, отъ тѣлъ перваго отдѣла — неорганическихъ или минеральныхъ. — Отсюда ведется и дѣленіе химіи на неорганическую и органическую.

2. Отъ понятія, выражаемаго эпитетомъ «органическій», необходимо отличить понятіе, заключающееся въ словѣ «организованный», обозначающемъ особую форму вещества. Форма эта условливается вліяніемъ жизненнаго процесса. Такъ, древесина — вещество органическое — можетъ являться въ организованной формѣ, напр. въ видѣ растительной клѣтки, или аггрегата многихъ клѣтокъ, въ видѣ опредѣленной ткани, волокна и т. п. Эта организованная форма можетъ быть разрушена растворенiемъ, и древесина, полученная чрезъ осажденіе раствора въ безформенномъ

порошковатомъ состояніи, не будетъ измѣнена химически и останется по прежнему органическимъ веществомъ.

3. Легко отличить два типа, указанные выше, если дѣло идетъ о большинствѣ химически-сложныхъ веществъ, но провести естественную и рѣзкую границу между всѣми неорганическими и всѣми органическими веществами — невозможно.

Точно также какъ изъ минеральныхъ веществъ, химическимъ путемъ, можетъ быть приготовлено множество новыхъ соединеній, не встрѣчающихся въ природѣ, такъ и изъ органическихъ тѣлъ, природой доставляемыхъ, получается искусственно масса такъ называемыхъ производныхъ. Эти послѣднія, хотя и не выработаны непосредственно организмомъ, обладаютъ вообще характеристическими признаками органическихъ веществъ.

Прежде думали, что такія искусственныя органическія тѣла могутъ быть получаемы только чрезъ превращенія естественныхъ органическихъ веществъ,—что образованіе неорганическихъ соединеній зависитъ отъ однаго химизма, органическія же происходятъ при содѣйствіи особой силы, присущей живымъ организмамъ. Полагали, что управляя химизмомъ, можно производить искусственно одни неорганическія вещества, что синтезъ органическихъ тѣлъ недоступенъ. Факты опровергли это мнѣніе: въ 1828 году Wöhler получилъ искусственно, изъ элементовъ, мочевину—одно изъ веществъ вырабатываемыхъ животнымъ организмомъ. Нынѣ, послѣ блестящихъ открытій Berthelot, Kolbe и другихъ химиковъ, наука обладаетъ способами синтетическаго приготовленія множества тѣлъ, которыя причислялись къ числу органическихъ: винный спиртъ, уксусъ, сахаристыя вещества и проч. могутъ быть получаемы изъ элементовъ. Фактовъ этихъ достаточно, чтобы ручаться за возможность синтетическаго полученія каждаго органическаго тѣла, и нѣтъ сомнѣнія, что при образованіи ихъ, дѣйствуетъ сила тождественная съ той, которая производитъ минеральныя соединенія. И такъ, происхожденіе не можетъ служить характеристическимъ признакомъ органическихъ тѣлъ.

4. Неизмѣняемость минеральныхъ веществъ и легкоизмѣняемость органическихъ — признаки совершенно относительные. Сахаръ, въ чистомъ состояніи, не измѣняется отъ дѣйствія одного воздуха, въ продолженіи многихъ лѣтъ, между тѣмъ какъ напр. сѣроводородъ, іодоводородъ, закисныя соли желѣза и т. п. легко и довольно быстро окисляются на воздухѣ.—Винный спиртъ, при нагрѣваніи до кипѣнія, только улетучивается, при нагрѣваніи въ

запаянной трубкѣ, до температуры значительно высшей его точки кипѣнія,—не измѣняется, тогда какъ перекись водорода, нѣкоторыя изъ соединеній хлора съ кислородомъ и т. п. легко разлагаются даже при обыкновенной температурѣ. Органическое вещество, извѣстное подъ названіемъ нафталина, состоящее изъ угля и водорода, не только не измѣняется при краснокалильной температурѣ, но даже образуется при ней. Оно получается, напримѣръ, при пропусканіи паровъ виннаго спирта чрезъ раскаленную до красна трубку, между тѣмъ какъ бертоллетова соль теряетъ кислородъ при нагрѣваніи, сравнительно, незначительномъ. Легкоизмѣняемость, слѣдовательно, также не можетъ служить отличительнымъ признакомъ органическихъ веществъ.

5. Что касается до состава, то выше указано было на способность органическихъ веществъ сгорать безъ остатка на счетъ кислорода воздуха, причемъ продуктами горѣнія, въ значительномъ большинствѣ случаевъ, являются углекислота и водяной паръ. Если собрать, взвѣсить эти продукты, и сумму вычисленнаго изъ нихъ вѣса угля и водорода сравнить съ вѣсомъ сгорѣвшаго органическаго вещества, то оказывается, что иногда она равняется ему, иногда бываетъ меньше. Въ первомъ случаѣ составными частями сгорѣвшаго тѣла очевидно былъ уголь и водородъ, во второмъ—уголь, водородъ и кислородъ. Нерѣдко, при горѣніи, выдѣляется въ свободномъ состояніи азотъ, и тогда, слѣдовательно, этотъ элементъ также заключался въ составѣ органическаго тѣла. Одинъ изъ этихъ 4-хъ элементовъ (органогеновъ)—углеродъ представляетъ всегдашнюю, необходимую составную часть каждаго органическаго вещества; изъ трехъ другихъ можетъ не доставать одного или двухъ. Такъ бываетъ въ большинствѣ случаевъ, и между тѣмъ, не смотря на ограниченность числа своихъ элементарныхъ составныхъ частей, органическія вещества, по разнообразію, не уступаютъ минеральнымъ. Въ образованіи этихъ послѣднихъ участвуютъ около 60 элементовъ, въ большинствѣ органическихъ—2, 3 или много 4, за то пропорціи, въ которыхъ соединяются эти четыре элемента, безконечно разнообразны.

Разнообразіе минеральныхъ веществъ условливается преимущественно разнообразіемъ элементарныхъ составныхъ частей, разнообразіе органическихъ — разнообразіемъ пропорцій и, какъ показано будетъ ниже, способовъ соединенія. Не трудно догадаться, что одинаковость составныхъ частей въ тѣлахъ органи-

ческихъ кладетъ на нихъ свойства тотъ общій типическій характеръ, на который указано было выше. Съ другой стороны, однакожъ, въ органической природѣ встрѣчаются тѣла, заключающія, кромѣ названныхъ составныхъ частей, сѣру и фосфоръ, а искусственно можно ввести въ составъ ихъ и другіе элементы; въ самомъ дѣлѣ извѣстны органическія вещества, содержащія мышьякъ, ртуть, олово, свинецъ, кремній и др. Такіе факты заставляютъ предполагать, что всѣ элементы способны находиться въ составѣ органическихъ веществъ, и это обстоятельство уничтожаетъ возможность указать на такое различіе между составомъ органическихъ и составомъ минеральныхъ веществъ, которое могло бы служить для естественнаго разграниченія обоихъ отдѣловъ.

6. Всѣ другіе признаки, на которыхъ пытались основать характеристику органическихъ соединеній, настолько же несостоятельны. Но, если нѣтъ возможности найти естественную границу между ними и минеральными веществами, то тѣмъ не менѣе легко, въ видахъ удобства, условно отличить оба класса. Съ одной стороны, угольная кислота, окись углерода, легкій углеродный водородъ (болотный газъ) и т. п. причислявшіеся обыкновенно, и еще часто причисляемые къ тѣламъ минеральнымъ, находятся, по химическимъ превращеніямъ, въ близкомъ отношеніи къ тѣламъ, которыя всегда и всѣми принимались за органическія; съ другой стороны, тѣла когда либо считавшіяся органическими, всѣ безъ исключенія заключаютъ въ составѣ углеродъ.

На этомъ основаніи всего удобнѣе принять названіе органическаго вещества за синонимъ углеродистаго соединенія. Всѣ тѣла, содержащія углеродъ, должны тогда войти въ область органической химіи, или правильнѣе, эта послѣдняя должна получить названіе химіи углеродистыхъ соединеній. Безъ сомнѣнія, описаніе этихъ соединеній должно было бы найти свое мѣсто въ химической системѣ вообще, но обиліе предлежащаго матеріала, своеобразность химическаго характера и самая важность этихъ веществъ, даютъ поводъ къ образованію въ наукѣ особаго отдѣла изъ описанія углеродистыхъ соединеній—отдѣла, если не совсѣмъ естественнаго и правильнаго, за то вполнѣ удобнаго.

Общій ходъ развитія органической химіи 7. Когда органическая химія начала развиваться, когда отрывочныя знанія объ органическихъ веществахъ начали группироваться въ систему, неорганическая химія находилась уже въ состояніи значительнаго на-

учнаго совершенства. Естественнымъ слѣдствіемъ этого было то, что законы, открытые въ неорганической химіи, приложены были къ химіи органической. Подъ вліяніемъ ихъ началась, и значительно подвинулась впередъ разработка этой части науки. Но если неорганическая химія сначала служила для развитія химіи органической, то въ новѣйшее время, наоборотъ, послѣдняя сторицей заплатила все то, что она заняла у первой; законы, выработавшіеся въ органической химіи, начали прилагаться къ химіи минеральной и первая далеко опередила вторую.

Опредѣленныя пропорціи составныхъ частей соединеній. 8. Изученіе углеродистыхъ веществъ преимущественно служило въ химіи къ уясненію законовъ и развитію общихъ понятій. Убѣжденіе, что законы эти одни и тѣже, какъ для углеродистыхъ веществъ, такъ и для тѣлъ, несодержащихъ углерода, нынѣ уже окрѣпло и потому, приступая къ органической химіи, полезно будетъ прослѣдить тотъ путь, который, начинаясь отъ простѣйшихъ фактовъ достигаетъ общихъ выводовъ, составляющихъ нынѣ достояніе науки.

Вещества простыя или сложныя вступаютъ въ соединеніе въ опредѣленныхъ пропорціяхъ по вѣсу и по объему. Вѣсовыя пропорціи обыкновенно весьма просты, также просты и пропорціи объемныя, если для измѣренія ихъ брать тѣла въ газообразномъ состояніи. Опытъ показываетъ, что два тѣла, которыхъ опредѣленное количество по вѣсу, входящее въ соединеніе, въ простѣйшемъ случаѣ, будетъ A и B, нерѣдко могутъ кромѣ тѣла AB, образовать еще соединенія въ болѣе сложныхъ пропорціяхъ, напримѣръ, AB_2, A_2B, AB_3, A_2B_3 и т. п. Пропорціи эти выражаются знаками и формулами. Опытъ показываетъ также, что изъ всѣхъ элементарныхъ веществъ, водорода нужно по вѣсу всего меньше для образованія химическихъ соединеній. Такимъ образомъ естественно принять за единицу количество водорода, входящее въ соединеніе, для того чтобы, сравнивая съ этой единицей соотвѣтствующія количества другихъ тѣлъ, выразить ихъ числами.

9. Принявъ вѣсъ соединяющагося водорода за единицу, найдемъ изъ опыта, что съ этою единицею, то есть съ 1 ч. по вѣсу водорода, входитъ въ соединеніе, по меньшей мѣрѣ, 8 ч. по вѣсу, кислорода, 16 ч. сѣры, 3 ч. углерода, $4^2/_3$ ч. азота, 35,5 хлора. Выразивъ эти количества знаками

По вѣсу.	По вѣсу.	По вѣсу
H = 1 ч.	O = 8 ч.	S = 16 ч.
C = 3 ч.	N = $4^2/_3$ ч.	Cl = $35^1/_2$ ч.

получимъ для водородныхъ соединеній, заключающихъ наименьшія количества названныхъ элементовъ, слѣдующія формулы:

Вода.	Сѣроводородъ.	Болотный газъ.	Аммiакъ.	Хлористоводородная кислота.
HO	HS	CH	NH	HCl

Опытъ показываетъ также, что для образованія химическаго соединенія съ 8 ч. кислорода (= O), съ 16 ч. сѣры (= S) нужны по меньшей мѣрѣ тѣже 3 ч. (= C) угля, какъ и для соединенія съ 1 ч. водорода, — что на 35,5 ч. хлора (= Cl) надо опять, по крайней-мѣрѣ, 8 ч. кислорода, 3 ч. угля, $4^2/_3$ ч. (= N) азота. Очевидно, что вѣсовыя количества упомянутыхъ элементовъ, входящія въ соединеніе съ единицей водорода, будутъ вмѣстѣ и количествами, въ которыхъ эти вещества соединяются, во многихъ случахъ, между собою. Сохраняя выше приведенные знаки, можно слѣдовательно выразить соединеніе кислорода и сѣры съ наименьшимъ количествомъ углерода формулами:

Углекислота.		Углесѣра.
CO	и	CS

и соединеніе хлора съ наименьшими количествами кислорода, угля и азота—формулами:

Хлорноватистый ангидридъ.	Хлористый углеродъ, соотвѣт. болотному газу.	Хлористый азотъ.
ClO	CCl	NCl

И такъ, знаки O, S, C, N, Cl выражаютъ тѣ наименьшія количества кислорода, сѣры, угля, азота и хлора, въ которыхъ эти элементы должны быть взяты для того, чтобы удовлетворить стремленіе къ соединенію одной единицы водорода; изъ числа этихъ знаковъ C, O, N выражаютъ, вмѣстѣ съ тѣмъ, наименьшія количества, которыми насыщаются 35,5 ч. хлора (= Cl) и, въ тоже время, 3 части по вѣсу углерода, выражаемыя знакомъ C, представляютъ minimum этого элемента, необходимый для соединенія съ O (= 8 ч.) и S (= 16 ч.).

Эквиваленты элементовъ. Такимъ образомъ, выражаемыя знаками вѣсовыя количества элементовъ, обладающія равнымъ хи-

мическимъ значеніемъ, по отношенію къ единицѣ водорода, часто оказываются равнозначущими и при образованіи соединеній между собою. Количества эти заслуживаютъ поэтому названіе **эквивалентныхъ** (равно стóящихъ) количествъ или **эквивалентовъ**.

Изъ сказаннаго видно, что и въ тѣхъ случаяхъ, когда водородистое соединеніе элемента неизвѣстно, вѣсъ его эквивалента можетъ быть опредѣленъ съ значительной степенью вѣроятности. Такъ, напримѣръ, натрій, не соединяющійся съ водородомъ, входитъ въ соединеніе съ 35,5 ч. хлора въ количествѣ 23 частей; и эти 23 части натрія требуютъ для соединенія, по меньшей мѣрѣ, 8 ч. кислорода, 16 ч. сѣры. Отсюда заключаютъ, что вѣсъ эквивалента натрія будетъ 23, (**Na** = 23).

Кратныя пропорціи. 10. Два элемента, какъ уже было сказано, часто могутъ соединяться не въ одной, а въ нѣсколькихъ пропорціяхъ и всѣ эти пропорціи находятся между собою въ простой зависимости: если въ простѣйшемъ случаѣ соединеніе заключаетъ по одному эквиваленту каждой изъ двухъ составныхъ частей, то число эквивалентовъ ихъ, заключающихся въ другихъ соединеніяхъ будетъ кратное отъ единицы. Такимъ образомъ, знаки эквивалентныхъ количествъ элементовъ могутъ служить для выраженія формулами и тѣхъ соединеній, гдѣ являются пропорціи болѣе сложныя. Напримѣръ, извѣстны соединенія 1-ой ч. водорода съ 16-ю ч. кислорода, — съ 4-мя и съ 6-ю ч. углерода; 8-ми частей кислорода съ 6 ч. углерода и т. п. Удерживая вышеприведенные знаки эквивалентовъ, получимъ для этихъ соединеній слѣдующія формулы:

Перекись водорода.	Водородистый этилъ.	Этиленъ.	Окись углерода.
HO_2	C_4H_3	C_2H	C_2O

Но если элементы, соединяющіеся въ пропорціи 1 экв. на 1 экв., могутъ соединяться и въ пропорціяхъ болѣе сложныхъ, то естественно ожидать, что найдутся и такіе элементы, между которыми соединеніе въ простѣйшей пропорціи (1 : 1) не происходитъ вовсе. Въ самомъ дѣлѣ, напримѣръ, сѣра образуетъ съ кислородомъ соединенія:

Ангидридъ сѣрнистой кислоты.	Ангидридъ сѣрной кислоты.
SO_2	SO_3

а соединеніе SO неизвѣстно. Вотъ почему не достаточно знать составъ какого либо соединенія двухъ элементовъ, для достовѣрнаго опредѣленія вѣса эквивалента одного изъ нихъ, когда вѣсъ эквивалента другаго элемента извѣстенъ. Нельзя также сдѣлать положительнаго заключенія о вѣсѣ эквивалента тѣла, по составу его водородистаго соединенія, не убѣдившись предварительно, что такое соединеніе заключаетъ возможно-наименьшее количество этого тѣла. Вмѣстѣ съ тѣмъ, становится понятно, что чѣмъ болѣе изслѣдовано соединеній извѣстнаго элемента, тѣмъ достовѣрнѣе будетъ выведенное изъ ихъ состава заключеніе о вѣсѣ эквивалента этого элемента.

Вѣсовыя количества сложныхъ веществъ, вступающія въ реакціи. Различные виды реакцій, которымъ сложныя тѣла подвергаются. 11. Вещества сложныя, подобно элементамъ, вступаютъ въ химическое взаимнодѣйствіе между собою, или съ простыми тѣлами, не иначе какъ въ опредѣленномъ количествѣ по вѣсу. Само собою разумѣется, что это количество необходимо представляетъ сумму вѣса всѣхъ элементарныхъ эквивалентовъ, изъ которыхъ сложное вещество составлено. Въ самомъ дѣлѣ, если эквивалентъ водорода ($H = 1$), соединяясь съ эквивалентомъ хлора ($Cl=35,5$), даетъ хлористоводородную кислоту ($HCl=36,5$), то ясно, что именно 36,5 частей этой кислоты, а не меньшее какое либо количество, должны представлять minimum ея, вступающій въ химическое взаимнодѣйствіе съ другими веществами. Раздѣлить это количество — значило бы принять, что водородъ можетъ участвовать въ химическихъ реакціяхъ въ количествѣ меньшемъ единицы, а это не имѣло бы смысла, такъ какъ всякое обозначеніе состава тѣлъ формулами, и выраженіе вѣсовыхъ количествъ реагирующихъ веществъ числами, основывается именно на сравненіи ихъ съ наименьшимъ, входящимъ въ соединеніе, количествомъ водорода ($H = 1$), условно принимаемымъ за единицу.

Въ самой натурѣ сложныхъ веществъ лежитъ возможность химическихъ измѣненій такого рода, которыя для простаго эквивалента немыслимы: сложное тѣло AB нетолько можетъ, подобно простому, вступить въ соединеніе съ элементомъ C, или сложнымъ веществомъ CD, но можетъ еще разлагаться, можетъ подвергаться измѣненію, при которомъ одна изъ его составныхъ частей выдѣляется въ свободномъ состояніи, замѣщаясь новымъ веществомъ (напр. AB и C даютъ AC и B),—можетъ также всту-

нить, съ другими сложными веществами, въ такъ называемое двойное разложеніе, при чемъ оба тѣла помѣняются своими составными частями (AB и CD дадутъ, напр., AC и BD). Реагирующія вещества могутъ быть, во всѣхъ этихъ случаяхъ, весьма различной сложности. Также, новыя тѣла, происходящія чрезъ разложеніе сложнаго вещества, или составная часть вытѣсняемая и та, которая переходитъ въ новое соединеніе или, наконецъ, тѣ составныя части, которыми сложныя вещества мѣняются, могутъ быть не только элементами, но и группами болѣе или менѣе сложными.

Эквиваленты сложныхъ тѣлъ. 12. Вещества сложныя сравнительно рѣдко подвергаются соединенію, гораздо чаще встрѣчаются у нихъ, напротивъ, другіе изъ упомянутыхъ случаевъ химическаго измѣненія. Многія изъ сложныхъ веществъ даже вовсе лишены способности соединяться, но могутъ подвергаться замѣщеніямъ и двойнымъ разложеніямъ. Согласно этому, только въ нѣкоторыхъ случаяхъ представляется возможность говорить объ эквивалентѣ сложнаго вещества въ томъ смыслѣ, какъ объ эквивалентѣ простаго тѣла.

Изъ тѣлъ, которыхъ формулы приведены выше, окись углерода $C_2O = 14$ обладаетъ, напримѣръ, способностью входить въ соединеніе съ хлоромъ. При этомъ, съ 35,5 ч. хлора, соединяются 14 частей окиси углерода, т. е. образуется тѣло C_2OCl. По составу этого соединенія можно съ вѣроятностью заключить, что формула $C_2O = 14$ выражаетъ дѣйствительно одинъ эквивалентъ углеродной окиси. Амміакъ $NH = 5^2/_3$ имѣетъ способность входить въ соединеніе съ хлористоводородной кислотой $HCl = 36,5$, но при этомъ, съ 36,5 частями послѣдняго вещества, соединяются не $5^2/_3$ ч. амміака а 17 ч. т. е. 3(NH), и образуетъ тѣло N_3H_4Cl. Если бы извѣстно было, что $HCl = 36,5$ представляетъ одинъ эквивалентъ соляной кислоты, то фактъ этотъ дѣлалъ бы вѣроятнымъ, что эквивалентъ амміака долженъ быть выраженъ формулою N_3H_3, но случаевъ соединенія соляной кислоты съ какимъ либо элементарнымъ эквивалентомъ неизвѣстно, и потому, образованіе соединенія N_3H_4Cl не разрѣшаетъ вопроса объ эквивалентѣ амміака. Съ другой стороны, есть случаи, въ которыхъ 17 ч. амміака, т. е. количество, изображаемое формулою N_3H_3, вступаетъ въ соединеніе, не съ двумя различными и предварительно уже соединенными между собою эквивалентами, какіе представляетъ соляная кислота, но съ двумя эквивалентами тожественными. Отсюда приходится заключить, что эквивалентъ

амміака будетъ вѣсить $8^1/_2$, и что формула N_3H_3 изображаетъ два эквивалента. Формула эта не дѣлится на два (см. § 11), а формула NH изображаетъ, такимъ образомъ, не эквивалентъ, а только $^2/_3$ эквивалента; слѣдовательно, въ этомъ — и въ подобныхъ случаяхъ, не смотря на способность сложнаго вещества соединяться, является необходимость отказаться отъ выраженія формулой его эквивалента.

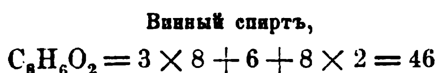
Химическая частица и частичныя формулы. Что касается до сложныхъ веществъ, лишенныхъ способности соединяться и подвергающихся только замѣщеніямъ или двойнымъ разложеніямъ, то объ эквивалентахъ ихъ, въ томъ смыслѣ, какъ при элементахъ, не можетъ быть и рѣчи. Но такъ какъ подобныя вещества, тѣмъ не менѣе, вступаютъ въ реакціи не иначе, какъ въ количествахъ опредѣленныхъ, для многихъ же веществъ, заключающихъ элементарную составную часть въ количествѣ одного только эквивалента, или вообще — въ нечетномъ количествѣ эквивалентовъ, формулы дѣлиться не могутъ, то можно говорить о наименьшихъ количествахъ, въ которыхъ вещества вступаютъ въ химическое взаимнодѣйствіе съ количествами, выражаемыми такими формулами, которыя не способны дѣлиться, или вообще — о наименьшихъ количествахъ, въ которыхъ вещества участвуютъ въ реакціяхъ. Очевидно, что понятіе объ этихъ количествахъ, или такъ называемой химической частицѣ веществъ (Molecül), совершенно отлично отъ понятія объ эквивалентѣ. Частичныя количества изображаются частичными формулами, выражающими вѣсъ частицъ относительно эквивалента водорода (H = 1). Опытъ показываетъ, напримѣръ, что не только для соединенія съ 36,5 ч. (= HCl) хлористоводородной кислоты, но и вообще для какихъ-бы то ни было реакцій съ частичными количествами другихъ веществъ, амміака всегда надобно не менѣе 17 ч. по вѣсу, то-есть—количество N_3H_3. Для того, чтобъ дать амміаку формулу NH, какъ выраженіе количества, въ которомъ онъ реагируетъ, надобно было-бы имѣть возможность раздѣлить на 3 формулы другихъ веществъ, подвергающихся его химическому дѣйствію. Но множество этихъ формулъ, также какъ и формула HCl, не дѣлимы, и остается принять, что вѣсъ химической частицы амміака = 17 и что частичная формула его N_3H_3.

Частичныя формулы углеродистыхъ соединеній. 13. Разнообразіе углеродистыхъ соединеній, какъ уже было замѣчено, услов-

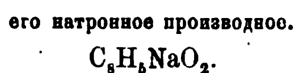
ливается не столько разнообразіемъ составныхъ частей сколько разнообразіемъ пропорцій. Нѣсколько примѣровъ, относящихся къ этимъ соединеніямъ, могутъ, по этому, всего лучше показать, какимъ образомъ разностороннее изученіе реакцій приводитъ къ опредѣленію вѣса частицы тѣла. Анализъ показываетъ, напримѣръ, что винный спиртъ заключаетъ, на 12 ч. угля, 3 ч. водорода и 8 ч. кислорода. Простѣйшее выраженіе этого факта формулой будетъ C_4H_3O, но частица виннаго спирта можетъ быть также $C_8H_6O_2$, $C_{12}H_9O_3$, т. е. болѣе вдвое, втрое и т. д.

Анализируя уксусную кислоту, находятъ, что въ ней, на два эквивалента угля ($3 \times 2 = 6$ ч.), находится одинъ эквивалентъ водорода (1 ч.) и одинъ эквивалентъ кислорода (8 ч.), но остается рѣшить, будетъ-ли частичная формула уксусной кислоты C_2HO или больше. Извѣстно, что натрій ($Na = 23$) можетъ замѣстить часть водорода въ спиртѣ и уксусной кислотѣ, и анализъ такихъ производныхъ показываетъ, что въ винномъ спиртѣ замѣщается имъ $^1/_6$, а въ уксусной кислотѣ $^1/_4$ часть всего, содержащагося въ нихъ, водорода. Слѣдовательно, если спиртъ $C_4H_3O = 3 \times 4 + 3 + 8 = 23$, а уксусная кислота $C_2HO = 3 \times 2 + 1 + 8 = 15$, то приходится заключить, что въ первомъ вытѣсняется $^1/_2H$ и входитъ $11^1/_2$ частей по вѣсу натрія, т. е. $^1/_2Na$, во второй—вытѣсняется $^1/_4H$ и входитъ $5^3/_4$ вѣс. част. натрія, т. е. $^1/_4 Na$. Но, такъ какъ, все обозначеніе вѣса эквивалентовъ числами основывается на сравненіи ихъ съ эквивалентомъ водорода, какъ единицею, то объясненіе реакціи, какъ выдѣленія полъ-единицы водорода, не имѣло-бы смысла, и становится необходимымъ формулу спирта удвоить, а формулу уксусной кислоты учетверить [1]), то-есть считать частицу перваго $= 46$, а второй $= 60$; тогда реакція, въ обоихъ случаяхъ, представитъ замѣщеніе одного эквивалента H, однимъ эквивалентомъ Na, и формулы будутъ:

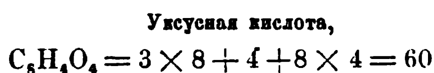
Винный спиртъ,


$$C_8H_6O_2 = 3 \times 8 + 6 + 8 \times 2 = 46$$

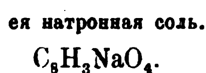
его натронное производное.


$$C_8H_5NaO_2.$$

Уксусная кислота,


$$C_8H_4O_4 = 3 \times 8 + 4 + 8 \times 4 = 60$$

ея натронная соль.


$$C_8H_3NaO_4.$$

---

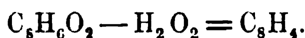
[1]) Тогда формулы обоихъ веществъ явятся содержащими также и одинаковыя количества эквивалентовъ углерода и превращеніе спирта въ уксусную кислоту становится вполнѣ естественнымъ.

14. Съ уксусной кислотой сходна, по многимъ свойствамъ, кислота масляная или бутириновая, простѣйшая формула которой, выведенная изъ анализа, будетъ

$$C_4H_2O = 3 \times 4 + 2 + 8 = 22.$$

Если замѣстить въ ней часть водорода натріемъ, то оказывается, что при этомъ вытѣсняется $^1/_8$ часть всего, содержащагося въ кислотѣ, водорода, т. е. при вышеприведенной формулѣ — $^1/_4$ H, и вмѣсто него входитъ натрій въ количесвѣ $^1/_4$ Na $= 5^3/_4$. Чтобы получить, для натронной соли бутириновой кислоты, формулу, содержащую цѣлый эквивалентъ натрія, необходимо учетверить выраженіе C_4H_2O, выведенное изъ анализа, и бутириновая кислота обозначится формулой $C_{16}H_8O_4 = 3 \times 16 + 8 + 8 \times 4 = 88$, а бутиринокислый натрій — формулой $C_{16}H_7NaO_4$.

15. Встрѣчаются и такіе случаи, въ которыхъ соображенія, подобныя изложеннымъ, не представляютъ критеріума, вполнѣ достаточнаго для опредѣленія формулы. Такъ, напр., въ углеводородѣ, извѣстномъ подъ названіемъ маслороднаго газа или этилена, на 6 частей по вѣсу угля, находится одна часть водорода; слѣдовательно, простѣйшее выраженіе его состава будетъ C_2H. Этиленъ имѣетъ способность соединяться съ хлоромъ и образовать маслообразное вещество—такъ называемую жидкость голландскихъ химиковъ или хлористый этиленъ, въ которомъ на одинъ эквивалентъ хлора $Cl = 35{,}5$ ч. входятъ 14 ч., по вѣсу, этилена $= C_4H_2 = 3 \times 4 + 2 = 14$. Изъ опыта съ хлоромъ выводится, слѣдовательно, для этилена формула C_4H_2. Далѣе, этиленъ имѣетъ способность прямо соединяться, при извѣстныхъ условіяхъ, съ водой и переходитъ въ винный спиртъ, для котораго найдена формула $C_8H_6O_2$. Наоборотъ, изъ спирта, при нагрѣваніи съ концентрированной сѣрной кислотой, происходитъ опять этиленъ. Ясно, что между составомъ этилена и виннаго спирта существуетъ тѣсная связь, которая тогда только объясняется легко и просто, когда для этилена будетъ принята формула $C_8H_4 = 3 \times 8 + 4 = 28$, заключающая столько же паевъ углерода, какъ и винный спиртъ. Соединеніе этилена съ Cl выразится тогда формулой $C_8H_4Cl_2$. При формулѣ C_4H_2, отношеніе этилена къ винному спирту выразилось-бы уравненіемъ $C_8H_6O_2 - H_2O_2 = 2C_4H_2$, при формулѣ C_8H_4, это уравненіе переходитъ въ



$$C_8H_6O_2 - H_2O_2 = C_8H_4.$$

Въ первомъ случаѣ приходится предположить, что изъ одной частицы спирта происходитъ двѣ частицы этилена, и, наоборотъ, для образованія одной частицы спирта необходимы двѣ частицы этилена, во второмъ — оба вещества являются въ равномъ числѣ частицъ. Обстоятельство это даетъ формулѣ C_8H_4 уже значительную вѣроятность, но превращеніе хлористаго этилена, при дѣйствіи на него алкогольнаго раствора ѣдкаго кали, окончательно подтверждаетъ ее: $C_8H_4Cl_2$ и KHO_2 даютъ новое вещество съ формулой C_8H_3Cl, хлористый калій KCl, и воду $2HO$. Формула новаго соединенія—хлористаго винила, C_8H_3Cl—не дѣлится на 2, и если-бы этиленъ былъ C_4H_2, а его хлористое производное — C_4H_2Cl, то, для объясненія образованія хлористаго винила, пришлось бы сдѣлать мало вѣроятное предположеніе, что одна частица хлористаго этилена переходитъ въ C_4H, и группа эта соединяется съ неизмѣненной частицей хлористаго этилена, образуя C_8H_3Cl.

16. Другой подобный же случай заключается въ слѣдующемъ: кислота бутириновая имѣетъ способность, при дѣйствіи окисляющихъ веществъ, напримѣръ, азотной кислоты, превращаться въ такъ называемую янтарную кислоту. Простѣйшее выраженіе состава янтарной кислоты, выведенное изъ анализа, будетъ $C_8H_3O_4$.— Янтарная кислота, насыщенная натромъ, образуетъ соль, въ которой, для вышеприведенной формулы, одинъ эквивалентъ водорода замѣщенъ однимъ эквивалентомъ натрія, т. е. формула соли будетъ $C_8H_2NaO_4$. Слѣдовательно, опытъ, соотвѣтствующій тому, который заставляетъ составъ алкоголя и уксусной кислоты выражать формулами $C_8H_6O_2$ и $C_8H_4O_4$, а бутириновой кислоты— формулой $C_{16}H_8O_4$, подтверждаетъ, для янтарной кислоты, формулу $C_8H_3O_4$, найденную анализомъ. Но бутириновая кислота даетъ янтарную кислоту, а эта послѣдняя опять можетъ превращаться въ бутириновую, и слѣдовательно, соображенія, подобныя тѣмъ, по которымъ формула этилена C_8H_4, а не C_4H_2, дѣлаютъ для янтарной кислоты вѣроятною удвоенную формулу $C_{16}H_6O_8$, а для ея натронной соли—формулу $C_{16}H_4Na_2O_8$. Если-бы въ пользу формулы $C_{16}H_6O_8$ для янтарной кислоты, говорило только это обстоятельство, то химики, быть можетъ, не рѣшились бы промѣнять простѣйшую формулу $C_8H_3O_4$ на удвоенную, но кромѣ высказаннаго, еще многія другія соображенія подтверждаютъ эту послѣднюю.

17. Здѣсь нельзя исчерпать до конца всѣ доводы, но вотъ одинъ изъ нихъ: болѣе одной трети водорода въ янтарной кис-

лотѣ металломъ замѣщено быть не можетъ; слѣдовательно, формула $C_8H_3O_4$, содержащая всего три эквивалента водорода, представляетъ янтарную кислоту какъ одноосновную, т. е. содержащую одинъ только пай водорода, замѣщаемаго металломъ, при образованіи солей; съ формулой $C_{16}H_6O_8$, кислота эта становится двуосновной. Сравнивая одноосновныя кислоты, напримѣръ, бутириновую, съ янтарной, находятъ значительное различіе: янтарная кислота, кромѣ соли $C_{16}H_4Na_2O_8$, образуетъ еще соль, содержащую вполовину менѣе металла — $C_{16}H_5NaO_8$. Если принять для кислоты формулу $C_8H_3O_4$, то послѣднюю соль приходится выразить формулой $C_8H_3O_4 + C_8H_2NaO_4$ и отказаться отъ возможности объяснить, почему не образуется подобныхъ солей у кислоты бутириновой и у многихъ другихъ. Принимая, напротивъ, для янтарной кислоты формулу $C_{16}H_6O_8 = 118$, какъ выраженіе частицы, т. е. такого ея количества, которое соотвѣтствуетъ количеству $C_{16}H_8O_4 = 88$, бутириновой кислоты, — причина образованія двухъ солей у кислоты янтарной и одной соли у кислоты бутириновой объясняется весьма просто: первая содержитъ два эквивалента водорода, способнаго замѣщаться металлами, и смотря потому, оба пая водорода, или одинъ только, подвергается замѣщенію, происходитъ образованіе той, или другой соли; въ бутириновой-же кислотѣ замѣщаемаго металломъ водорода содержится лишь одинъ эквивалентъ, и потому, для нея существуетъ возможность образованія одной только соли.

18. Бываютъ случаи, въ которыхъ замѣщенія не могутъ служить критеріумомъ для опредѣленія формулы вещества. Напримѣръ, простѣйшее выраженіе состава такъ называемаго сѣрнаго или этильнаго (виннаго) эфира, который можетъ получаться изъ виннаго спирта, чрезъ отдѣленіе воды, будетъ C_8H_5O ($C = 3$, $H = 1$, $O = 8$). Ясно, что проще этого нельзя написать формулу: приведенная здѣсь содержитъ только одинъ эквивалентъ кислорода, но спрашивается, не будетъ-ли частица эфира вдвое, втрое болѣе выражаемаго этой формулой? Продукты замѣщенія водорода металломъ, для эфира, неизвѣстны; хлоръ можетъ замѣщать въ немъ H, но тѣло, при этомъ происходящее, имѣя составъ C_8H_4ClO, говоритъ въ пользу приведенной формулы и не разрѣшаетъ вопроса объ ея удвоеніи. Происхожденіе эфира изъ виннаго спирта, содержащаго 8 эквивалентовъ углерода, также подтверждаетъ формулу C_8H_5O. Формула эта дѣйствительно и была принимаема для эфира до тѣхъ поръ, пока не сдѣлались извѣстными нѣкоторые

факты, касающіеся способовъ его происхожденія. Если, на натронное производное виннаго спирта $C_8H_5NaO_2$, дѣйствуетъ такъ называемый іодистый этилъ C_8H_5J, то выдѣляется NaJ и получается этильный эфиръ. Уравненіе этого происхожденія, если формула эфира C_8H_5O, будетъ:

$$C_8H_5NaO_2 + C_8H_5J = 2C_8H_5O + NaJ.$$

Все это казалось бы такъ, но, съ другой стороны, извѣстно тоже, что если на $C_8H_5NaO_2$ дѣйствуетъ $C_{20}H_{11}J$—іодистый амилъ, аналогъ іодистаго этила, то происходитъ вещество аналогичное съ этильнымъ эфиромъ, называемое этило-амильнымъ эфиромъ. Принимая, что въ этомъ послѣднемъ также содержится 1 эквивалентъ кислорода, формула его будетъ $C_{14}H_8O$, а уравненіе его происхожденія—

$$C_8H_5NaO_2 + C_{20}H_{11}J = 2C_{14}H_8O + NaJ.$$

Ясно, что случаи образованія обоихъ эфировъ аналогичны, и понятно, что въ эфирѣ съ частицей $C_{14}H_8O$ не можетъ содержаться группа $C_{20}H_{11}$, участвовавшая въ его образованіи и болѣе сложная, чѣмъ онъ самъ. Но изслѣдованія показали, что при извѣстныхъ условіяхъ, изъ эфира $C_{14}H_8O$ могутъ происходить два вещества—одно содержащее C_{20}, другое заключающее C_8; а именно, при дѣйствіи на этило-амильный эфиръ іодистаго фосфора, получаются іодистый этилъ C_8H_5J и іодистый амилъ $C_{20}H_{11}J$, которыхъ формулы, содержащія одинъ только эквивалентъ іода, не могутъ быть упрощены. Обстоятельство это ведетъ къ заключенію, что въ эфирѣ, дающемъ такія тѣла, находится по крайней мѣрѣ C_{28}, т. е. — что частичная формула его будетъ не $C_{14}H_8O$, а $C_{28}H_{16}O_2$. Такъ какъ способъ образованія, химическій характеръ и превращенія аналогичны у обоихъ эфировъ—этило-амильнаго и этильнаго, то и для послѣдняго приходится принять удвоенную формулу—$C_{16}H_{10}O_2$.

19. Итакъ, сравненіе тѣхъ вѣсовыхъ количествъ, въ которыхъ элементы химически соединяются между собою, приводитъ къ понятію объ эквивалентахъ, а принятіе вѣса эквивалента одного изъ элементовъ (водорода) за единицу даетъ возможность выражать числами вѣсъ эквивалента всѣхъ элементовъ.

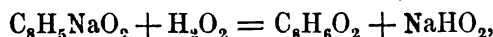
Химическіе знаки, которымъ придается такимъ образомъ опредѣленное, численное, вѣсовое значеніе, позволяютъ представлять составъ сложныхъ тѣлъ формулами.

Изученіе реакцій, которымъ подвергаются тѣла, ведетъ, да-

лѣе, къ понятію о химической частицѣ и выраженію вѣса и состава частицъ частичными формулами. Это изученіе заставляетъ, напримѣръ, какъ сейчасъ было показано, принять слѣдующія частичныя формулы:

для виннаго спирта	$C_8 H_6 O_2 =$	46
для уксусной кислоты	$C_8 H_4 O_4 =$	60
для этилена	$C_8 H_4 \quad =$	28
для бутириновой кислоты	$C_{16}H_8 O_4 =$	88
для янтарной кислоты	$C_{16}H_6 O_8 =$	118
для этильнаго эфира	$C_{16}H_{10}O_2 =$	74 и т. д.

Узнавъ, подобнымъ образомъ, вѣсъ химическихъ частицъ многихъ соединеній, и опредѣляя опытомъ наименьшія вѣсовыя количества, въ которыхъ входятъ въ реакціи, съ этими частичными количествами, другія вещества—судятъ о величинѣ частицъ послѣднихъ. Опытъ показываетъ, напримѣръ, что для реакціи съ 46-ю частями виннаго алкоголя, 60-ю част. уксусной, 88-мя частями бутириновой кислоты и проч., соляной кислоты нужно, по меньшей мѣрѣ, 36,5 ч., т. е. количество, выражаемое формулой HCl (которая уже была приведена выше) и что, слѣдовательно, частица соляной кислоты будетъ $HCl = 36,5$. Далѣе оказывается также, что частичныя количества окиси углерода, воды, сѣроводорода будутъ не тѣ, которыя выражаются формулами C_2O, HO, HS, а вдвое болѣе т. е., C_4O_2, H_2O_2, H_2S_2.—что частица амміака вѣситъ 17 и получаетъ формулу N_3H_3,—что частицы углекислоты и углесѣры имѣютъ формулы C_4O_4, C_4S_4, т. е. будутъ вчетверо болѣе тѣхъ количествъ, которыя выражаются формулами CO и CS, приведенными выше. Въ самомъ дѣлѣ, напримѣръ, реакція воды на алкоголятъ натрія выражается уравненіемъ:



$$C_8H_5NaO_2 + H_2O_2 = C_8H_6O_2 + NaHO_2,$$

а реакція того-же тѣла на углесѣру—уравненіемъ:

$$C_8H_5NaO_2 + C_4S_4 = C_{12}H_5NaO_2S_4.$$

Наконецъ, изучая реакціи, въ которыхъ участвуютъ элементарныя вещества, приходится заключить, что частицы многихъ элементовъ, содержатъ въ себѣ болѣе одного эквивалента ихъ,—что, напримѣръ, частицы водорода, натрія, хлора, будутъ:

$$H_2 = 2, \quad Na_2 = 46, \quad Cl_2 = 71.$$

Паи или химическіе атомы. 20. Знакомство съ составомъ всѣхъ тѣхъ веществъ, величина частицъ которыхъ опредѣлена съ достовѣрностью, приводитъ къ убѣжденію, что наименьшее количество элементовъ, входящее въ составъ частицъ, не всегда представляетъ одинъ эквивалентъ, какъ это бываетъ для водорода, хлора, натрія и пр.—что, напротивъ, напримѣръ, кислородъ и сѣра встрѣчаются въ составѣ частицъ по меньшей мѣрѣ въ числѣ двухъ, азотъ — въ числѣ трехъ, углеродъ — въ числѣ четырехъ эквивалентовъ и т. п.

Это наименьшее количество, входящее въ составъ частицъ называется пайнымъ количествомъ, паемъ или химическимъ атомомъ вещества. Тѣ знаки, которые въ предыдущемъ употреблены были для выраженія эквивалентовъ, обыкновенно прилагаются къ этимъ пайнымъ количествамъ: такимъ образомъ знаки пайныхъ количествъ водорода, хлора, натрія, представляющіе, въ то же время, и одинъ эквивалентъ каждаго изъ этихъ элементовъ, будутъ по прежнему:

$$H = 1;\ Cl = 35{,}5;\ Na = 23;$$

паи же кислорода и сѣры выразятся знаками:

$$O = 16 \text{ (2 эквивал.)};\ S = 32 \text{ (2 эквивал.)}.$$

Пай азота, заключающій по меньшей мѣрѣ три эквивалента, и пай угля, содержащій четыре эквивалента, получатъ знаки:

$$N = 14,\quad C = 12.$$

Согласно этому измѣнятся и формулы многихъ тѣлъ. Напримѣръ:

окись углерода	CO,	углекислота . .	CO_2
вода	H_2O,	сѣроводородъ .	H_2S
болотный газъ	CH_4	этиленъ . . .	C_2H_4
винный спиртъ	C_2H_6O,	уксусная кислота	$C_2H_4O_2$
этильный эфиръ	$C_4H_{10}O$,	янтарная кислота	$C_4H_6O_4$ и пр. [1]).

[1]) Прежде принимали, а нѣкоторые и теперь еще принимаютъ, для знаковъ C, O и S половинное значеніе, то есть $C = 6$, $O = 8$, $S = 16$. Поэтому, для облегченія перехода отъ формулъ съ этими старыми знаками къ новымъ, иногда употребляютъ перечеркнутые знаки, $\not{C} = 12$, $\not{O} = 16$, $\not{S} = 32$.

Атомность или количество сродства. 21. Изъ всего сказаннаго очевидно, что эквивалентъ представляетъ наименьшее количество элемента, которымъ онъ можетъ дѣйствовать химически на эквивалентъ другаго элемента, а пай — наименьшее количество элемента, принимающее участіе въ образованіи сложнаго тѣла (химической частицы) [1]). Число эквивалентовъ, заключающееся въ паѣ, называютъ атомностью или количествомъ сродства; такимъ образомъ, кислородъ и, въ большинствѣ случаевъ, сѣра будутъ элементы двуатомные, углеродъ — элементъ четырехъ-атомный и т. д. Принимая за единицу количество сродства, принадлежащее паю водорода и другихъ одноатомныхъ элементовъ, или, что все равно, количество сродства, принадлежащее вообще эквиваленту, можно говорить, что пай кислорода обладаетъ 2-мя единицами сродства, пай угля 4-мя единицами и т. д.

Ясно, что многоатомные паи, дѣйствуя на паи низшей атомности, являются причиной скопленія послѣднихъ въ частицѣ; четырехатомность углероднаго пая условливаетъ, напримѣръ, нахожденіе четырехъ паевъ одноатомнаго водорода въ частицѣ болотнаго газа CH_4,—четырехъ паевъ одноатомнаго хлора въ частицѣ CCl_4,—двухъ паевъ двуатомнаго кислорода или двуатомной сѣры въ частицахъ углекислоты CO_2 и углесѣры CS_2. Та-же четырехатомность пая углерода и одноатомность водорода,

[1]) Понятія объ эквивалентѣ, паѣ и химической частицѣ въ томъ видѣ, какъ они здѣсь изложены, суть обобщенныя выраженія фактовъ, свободныя отъ ипотезъ. Вопросъ: почему химическія соединенія происходятъ не иначе, какъ въ опредѣленныхъ пропорціяхъ по вѣсу и объему—разъясняется, до нѣкоторой степени, если принять атомистическую ипотезу, предполагающую, что тѣла состоятъ изъ мельчайшихъ частей, недѣлимыхъ даже и химически,—атомовъ. Если атомы различныхъ элементовъ обладаютъ различнымъ вѣсомъ, то ясно, что въ соединеніяхъ составныя части могутъ находиться только въ тѣхъ (пайныхъ, атомныхъ) пропорціяхъ по вѣсу, которыя выражаютъ простое или кратное отношеніе вѣса атомовъ одного тѣла къ вѣсу атомовъ другаго. Химическая частица, какъ сложныхъ тѣлъ, такъ и элементовъ, является тогда аггрегатомъ различныхъ или тожественныхъ атомовъ химически соединенныхъ,—аггрегатомъ, способнымъ дѣлиться только при химическихъ реакціяхъ, но недѣлимымъ иначе. Тѣ, которые принимаютъ атомистическую ипотезу, опредѣляютъ атомъ какъ наименьшее, недѣлимое количество матеріи и—химическую частицу какъ наименьшее количество вещества, способное существовать въ отдѣльномъ состояніи. Вопросъ о томъ, почему атомы обладаютъ различнымъ количествомъ сродства—остается необъяснимымъ.

хлора, натрія объясняютъ существованіе частицъ состава CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ CH_3Na и проч., въ которыхъ, изъ числа четырехъ единицъ сродства, принадлежащаго паю углерода, однѣ дѣйствуютъ на водородъ, другія на хлоръ или натрій. — Атомность выражается римской цифрой, или черточками, поставленными у знака вещества, напримѣръ H', Cl', O'', C^{iv}.

Вмѣсто того, чтобы говорить объ эквивалентахъ веществъ, иногда говорятъ объ ихъ эквивалентныхъ количествахъ, разумѣя подъ этимъ названіемъ равное число эквивалентовъ, или вообще—количества, одаренныя одинаковымъ числомъ единицъ сродства. Въ этомъ смыслѣ

2H, 2Cl, O, S и $^1/_2$C или

4H, 4Cl,2O, 2S и C

будутъ эквивалентныя количества.

22. Пай H, соединенный съ паемъ Cl, пай O или S, соединенный съ H_2, пай C, соединенный съ H_4, или Cl_4, или съ H_3 и Cl, съ H_2 и Cl_2, наконецъ, тотъ же пай C, соединенный съ O_2 или S_2,—даютъ частицы, неспособныя присоединять къ себѣ еще новые одноатомные паи. Химическая сила (химическое сродство), прирожденная паямъ и способная условить образованіе, изъ этихъ паевъ, сложнаго тѣла, переходитъ, стало быть, какъ скоро соединеніе произошло, въ дѣйствіе, или, какъ говорятъ, насыщается;—она является причиной, удерживающей разнородные паи въ химическомъ соединеніи, въ образовавшейся сложной частицѣ. Словомъ, здѣсь совершается нѣчто подобное дѣйствію теплоты на тѣла: нужно опредѣленное количество тепла, чтобы перевести данное количество воды изъ жидкаго состоянія въ газообразное, но, когда переходъ совершился, то присутствіе тепла скрытаго, не дѣйствующаго на термометръ, обозначается именно тѣмъ, что вода сохраняетъ видъ пара, и только тогда, когда она утратитъ свое парообразное состояніе, тепло, бывшее причиною его, снова является способнымъ произвести возвышеніе температуры.

Свободное сродство. Предѣльныя и непредѣльныя частицы. 23. Атомность всякаго пая, очевидно, опредѣляется наибольшимъ числомъ одноатомныхъ паевъ, съ которыми этотъ пай может вступить въ соединеніе, или, говоря вообще, наибольшимъ числомъ единицъ сродства, принадлежащихъ тѣмъ паямъ, съ которыми этотъ пай способенъ непосредственно соединиться. Въ тоже время,

факты показываютъ, что пай не всегда является дѣйствующимъ всѣмъ количествомъ своего сродства. Такъ, напр., пай углерода C^{IV}, кромѣ углекислоты CO_2, въ которой обнаруживается maximum его химической дѣятельности, способенъ образовать еще окись углерода CO, гдѣ насыщена только половина углероднаго сродства. Въ самомъ дѣлѣ, частица окиси углерода можетъ соединяться съ кислородомъ, переходя въ угольную кислоту, или съ Cl_2, образуя фосгенъ (хлорокись углерода) $COCl_2$. Въ окиси углерода, кромѣ углероднаго сродства насыщеннаго, условившаго ея образованіе, находятся, слѣдовательно, еще двѣ единицы углероднаго сродства не подѣйствовавшаго, способнаго произвести присоединеніе новыхъ паевъ. Такое сродство называется свободнымъ сродствомъ, и присутствіе его въ частицѣ можетъ быть обозначено формулой $(C^{IV}O'')''$. Случай дѣйствія не всѣмъ количествомъ сродства имѣетъ мѣсто и для многихъ другихъ веществъ, такъ что вообще многоатомные паи, входя въ соединеніе, образуютъ или частицы насыщенныя — предѣльныя, такія, гдѣ нѣтъ болѣе свободнаго сродства—способности къ соединенію, или—частицы непредѣльныя, способныя соединяться далѣе.

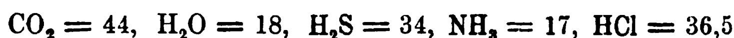
23 a. Такъ какъ maximum химической дѣятельности для атомовъ всѣхъ элементовъ съ достовѣрностью еще неизвѣстенъ, между тѣмъ, какъ весьма важно знать количество единицъ сродства, которымъ извѣстный атомъ дѣйствуетъ въ частицѣ, то чаще полезно и удобно называть атомностью не maximum, а число дѣйствующихъ въ данномъ случаѣ сродствъ.

Законъ четности и его слѣдствія. 24. Факты показываютъ, что если не всегда, то почти всегда 1) пай, обладающій четной атомностью, если дѣйствуетъ не всѣмъ сродствомъ, то все-таки четнымъ числомъ единицъ сродства, а пай нечетноатомный дѣйствуетъ, если не всѣмъ сродствомъ своимъ, то нечетнымъ числомъ единицъ сродства, 2) что нечетноатомныя, непредѣльныя частицы не существуютъ.

Отсюда естественно вытекаютъ слѣдующія правила: a) нечетноатомные паи входятъ въ составъ химическихъ частицъ не иначе, какъ въ четномъ числѣ, а четноатомные паи могутъ входить, какъ въ четномъ, такъ и въ нечетномъ количествѣ; b) такъ какъ частица сложныхъ тѣлъ заключаетъ, по крайней мѣрѣ, два эквивалента, а эквивалентъ обладаетъ, по меньшей мѣрѣ, одною единицею сродства, то всякая сложная частица обязана своимъ

существованіемъ дѣйствію, по крайней мѣрѣ, двухъ единицъ сродства; c) такъ какъ химическія реакціи происходятъ, по крайней мѣрѣ, между двумя частицами, и въ каждой частицѣ находятся, по меньшей мѣрѣ, двѣ единицы сродства, свободнаго или насыщеннаго, то въ реакціи участвуютъ всегда, по меньшей мѣрѣ, четыре единицы сродства; и d) такъ какъ прямо соединяться, съ предѣльными или непредѣльными частицами, можетъ только непредѣльная частица, то для этого соединенія (см. § 23) нужно, по крайней мѣрѣ, двѣ единицы свободнаго сродства. Первое изъ этихъ правилъ составляетъ важное вспомогательное средство, при выводѣ частичной формулы вещества изъ результатовъ анализа.

Объемныя пропорціи. Законъ объемности. 25. До сихъ поръ разсматривались только вѣсовыя количества веществъ реагирующихъ, но уже выше замѣчено (см. § 8), что если сравнивать объемы, въ которыхъ газы взаимнодѣйствуютъ химически, то и здѣсь оказываются весьма простыя отношенія. Такимъ образомъ, изъ опыта извѣстно, что для образованія воды H_2O надобно 1 об. O и 2 об. H, для образованія амміака NH_3 надо 1 об. N и 3 об. H, для образованія HCl—1 об. H и 1 об. Cl. Очевидно, что въ этихъ случаяхъ, отношенія соединяющихся объемовъ будутъ тѣ же, какъ и отношенія паевъ, а именно: H=1 об.=1 ед. по вѣсу, O=1 об.=16 ед., N=1 об.=14 ед., Cl=1 об.=35,5 ед.— Ясно, слѣдовательно, что вѣсъ пая является и выраженіемъ удѣльнаго вѣса газовъ, по отношенію къ водороду. То же правило прилагается и къ большей части тѣхъ элементовъ, для которыхъ оно могло быть повѣрено опытомъ т. е. для элементовъ, которые, при обыкновенной температурѣ, тверды или жидки, но могутъ быть нагрѣваніемъ переведены въ состояніе газа (пара). Частицы водорода, хлора и т. п., очевидно, будутъ представлять 2 объема: H_2 = 2 ед. по вѣсу, Cl_2 = 2 об. = 71 ед. по вѣсу и т. д. Далѣе, опытъ показываетъ, что частичныя количества сложныхъ веществъ, напримѣръ:



$$CO_2 = 44,\ H_2O = 18,\ H_2S = 34,\ NH_3 = 17,\ HCl = 36{,}5$$

и другихъ, занимаютъ, въ газообразномъ состояніи, одинаковое пространство, и притомъ — тоже самое, какъ и частицы водорода, хлора и проч. Удѣльный вѣсъ газа этихъ сложныхъ веществъ, по отношенію къ водороду, будетъ, слѣдовательно, выражаться

отношеніемъ вѣса ихъ частицы къ вѣсу частицы водорода (=2). Напримѣръ:

Для воды . . . . $^{18}/_2 = 9$
» сѣроводорода . $^{34}/_2 = 17$
» амміака . . . $^{17}/_2 = 8{,}5$ и т. д.

Точно тоже правило остается вѣрнымъ и для другихъ сложныхъ веществъ; такимъ образомъ, удѣльный вѣсъ пара уксусной кислоты, виннаго алкоголя и виннаго эфира, по отношенію къ водороду, будетъ 30, 23 и 37.

$$C_2H_4O_2 = 12 \times 2 + 4 + 16 \times 2 = 60, \text{ и } ^{60}/_2 = 30.$$
$$C_2H_6O = 12 \times 2 + 6 + 16 = 46, \text{ и } ^{46}/_2 = 23.$$
$$C_4H_{10}O = 12 \times 4 + 10 + 16 = 74, \text{ и } ^{74}/_2 = 37.$$

Вообще, стало быть, удѣльный вѣсъ пара какого либо вещества, по отношенію къ водороду, равняется $\frac{\text{вѣсу частицы}}{2}$, а частичныя количества веществъ занимаютъ, въ газообразномъ состояніи, вдвое болѣе пространства чѣмъ вѣсовая единица (пай или эквивалентъ) водорода и пайныя количества другихъ веществъ. Принявъ за единицу (1 объемъ) пространство, занимаемое пайнымъ количествомъ водорода,—пространства, занимаемыя газами въ частичныхъ количествахъ, будутъ равняться 2 объемамъ. Отношенія эти, существующія почти для всѣхъ достаточно изслѣдованныхъ веществъ, составляютъ такъ называемый законъ объемности [1]).

26. Убѣдившись, что законъ объемости справедливъ для всѣхъ хорошо изученныхъ случаевъ, естественно предположить, что онъ прилагается вездѣ или почти вездѣ. Тогда представляется возможность пользоваться имъ для опредѣленія частичныхъ формулъ тѣхъ веществъ, которыя могутъ переходить въ газообразное состояніе не разлагаясь; напр., если анализъ показалъ, что вещества имѣютъ одинаковый процентный составъ, выражаемый простѣйшими

---

[1]) Химики, принимающіе старый пай кислорода (O = 8) принимаютъ объемъ его, вдвое меньшій, чѣмъ объемъ пая водорода H = 1, за единицу сравненія. По отношенію къ этой единицѣ, частицы будутъ занимать четыре объема. Вотъ почему формулы съ прежними паями называются четырехобъемными въ отличіе отъ новыхъ двуобъемныхъ. Напр. C_4H_4, гдѣ C = 6, будетъ четырех-объемная, а формула C_2H_4, гдѣ C = 12, двуобъемная формула этилена.

формулами CH_2, но удѣльный вѣсъ газа перваго тѣла по отношенію къ водороду = 21, а втораго = 28, то формулы ихъ будутъ:

$$C_3H_6 = 12 \times 3 + 6 = 42;\ ^{42}/_2 = 21.$$
$$C_4H_8 = 12 \times 4 + 8 = 56;\ ^{56}/_2 = 28.$$

Также, напримѣръ, если найдена для вещества простѣйшая формула CH, и опытъ показалъ, что удѣльный вѣсъ его пара по отношенію къ водороду = 39, то частица будетъ $C_6H_6 = 6 \times 12 + 6 = 78$; откуда удѣльный вѣсъ $= ^{78}/_2 = 39$.

Заключеніе о величинѣ частицы вещества, сдѣланное по удѣльному вѣсу пара, почти всегда подтверждается подробнымъ изученіемъ реакцій.

27. И такъ, между удѣльнымъ вѣсомъ газа веществъ, опредѣленнымъ по отношенію къ водороду, и между величиною ихъ частицы существуетъ весьма простое постоянное отношеніе. Къ сожалѣнію, вошло въ обычай выражать удѣльный вѣсъ газовъ, не относительно водорода, а относительно атмосфернаго воздуха. Само собою разумѣется, что постоянное отношеніе между величиною частицы и удѣльнымъ вѣсомъ газа, и при такомъ обозначеніи, остается фактомъ, но простота выраженія и очевидность этого факта нѣсколько затемняются.

Называя M вѣсъ частицы, и d плотность газа, относительно водорода, законъ объемности выразится формулою:

$$\frac{M}{2} = d$$

Съ другой стороны, по точнымъ опытамъ, извѣстно, что опредѣленный объемъ воздуха въ 14,44 разъ тяжелѣе равнаго ему объема водорода и что, слѣдовательно, плотность каждаго газа D, по отношенію къ воздуху, найдется, если плотность того же газа d, по отношенію къ водороду, раздѣлить на 14,44. Такимъ образомъ:

$$D = \frac{d}{14,44}$$

но $d = \frac{M}{2}$; вставляя его значеніе, получаемъ

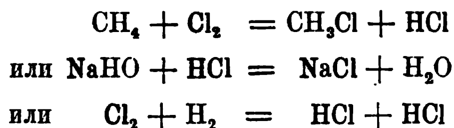
$$D = \frac{M}{14,44 \times 2} = \frac{M}{28,88}$$

откуда $M = D \times 28,88$, и $\frac{M}{D} = 28,88$.

Помощью этихъ формулъ легко, по найденной (относительно воздуха) плотности пара, сдѣлать заключеніе о величинѣ (вѣсѣ) частицы, или, зная вѣсъ частицы, вычислить теоретическую плотность пара. Очевидно также, что частное изъ вѣса частицы вещества на плотность пара будетъ постоянное число, а именно = 28,876, если взять плотность по отношенію къ воздуху, и = 2, если взять ее по отношенію къ водороду.

28. Понятіе о химической частицѣ и законъ объемности даютъ возможность ближе опредѣлить различные виды реакцій и судить, какая именно реакція происходитъ въ данномъ случаѣ.

Двойное разложеніе, или замѣщеніе, будетъ реакція, въ которой частицы мѣняются нѣкоторыми изъ своихъ составныхъ частей и производятъ столько же новыхъ частицъ, сколько было до реакціи. Взаимно замѣщающіяся составныя части, само собою разумѣется, должны быть эквивалентны. Примѣромъ можетъ служить образованіе хлористаго мэтила изъ болотнаго газа:



$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

или $$NaHO + HCl = NaCl + H_2O$$

или $$Cl_2 + H_2 = HCl + HCl$$

Предѣльныя частицы, какъ видно уже изъ самаго понятія о предѣльности, способны только къ этому виду реакцій. Двойное разложеніе можетъ, впрочемъ, происходить также и между непредѣльными частицами, но эти послѣднія могутъ еще подвергаться соединенію: изъ двухъ или нѣсколькихъ частицъ образуется тогда меньшее число ихъ. Прямое соединеніе возможно также, какъ показываетъ опытъ, между непредѣльной частицей и частицей предѣльной; но такъ какъ предѣльныя частицы не имѣютъ свободнаго сродства, а для соединенія нужно дѣйствіе сродства каждой изъ соединяющихся частей, то необходимо принять, что предѣльная частица, вступая въ соединеніе, разлагается, и сродство находившихся въ ней паевъ вступаетъ во взаимнодѣйствіе съ свободнымъ сродствомъ непредѣльной частицы. Напримѣръ, при соединеніи окиси углерода CO'' съ предѣльной частицей хлора Cl_2, послѣдняя разлагается, и каждый пай Cl вступаетъ въ соединеніе съ углеродомъ, которому принадлежало свободное сродство окиси углерода. Случай прямо обратный соединенію будетъ разложеніе—образованіе изъ даннаго числа частицъ большаго числа ихъ.

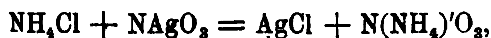
Такъ какъ пространства, занимаемыя частицами въ газообразномъ состоянiи равны, то очевидно, что при прямомъ соединенiи, объемъ газовъ реагирующихъ веществъ болѣе объема газовъ тѣлъ происходящихъ, при разложенiи—наоборотъ, а при замѣщенiи объемъ этотъ остается безъ измѣненiя. Отсюда ясно, что измѣренiе объемовъ газа дѣйствующихъ и происходящихъ веществъ, или, что все равно, опредѣленiе плотности ихъ пара можетъ служить для разрѣшенiя вопроса о томъ, будетъ ли данная реакцiя соединенiе, разложенiе или замѣщенiе.

28 а. Во многихъ случаяхъ видъ реакцiй является менѣе простымъ; такъ напримѣръ, замѣщенiе часто сопровождается разложенiемъ или присоединенiемъ. Измѣренiе объемовъ тѣлъ реагирующихъ и происходящихъ въ такихъ случаяхъ, правда, не покажетъ данныхъ двойнаго разложенiя; но по сокращенiю или расширенiю общаго объема можно и здѣсь придти къ заключенiю относительно того, имѣло ли здѣсь мѣсто присоединенiе или разложенiе.

Роль сложныхъ группъ при реакцiяхъ. 29. Количество свободнаго сродства (атомность) сложной группы находится, какъ видно изъ всего сказаннаго выше, въ простой зависимости отъ атомности составныхъ ея частей. Она будетъ равняться $A—a$, если чрезъ A обозначимъ сумму всѣхъ единицъ сродства, принадлежащаго паямъ, вошедшимъ въ соединенiе, и чрезъ a—количество единицъ сродства, подѣйствовавшаго для образованiя сложной частицы. Для окиси углерода CO имѣемъ $A=4+2=6$, $a=2+2=4$, и свободное сродство окиси углерода будетъ равняться 2 единицамъ, то есть $A - a = 2$. Такимъ образомъ, частица окиси углерода эквивалентна паю кислорода, двумъ паямъ водорода, хлора и проч. Для угольной кислоты, болотнаго газа, хлористаго аммонiя и вообще для предѣльныхъ частицъ $A = a$ и атомность $= 0$.

Непредѣльныя частицы могутъ быть разсматриваемы, какъ составныя части предѣльныхъ, или ближе стоящихъ къ предѣлу соединенiй, заключающихъ тотъ же элементъ въ составѣ, напримѣръ, CO является составною частью углекислоты и фосгена, что можно выразить формулами $[CO''O]^0$ и $[CO''Cl'_2]^0$; амміакъ можетъ считаться составною частью нашатыря $[(NH_3)''H'Cl']^0$. При двойныхъ разложенiяхъ, эти сложныя составныя части, подобно элементарнымъ паямъ, естественно могутъ переноситься въ новыя соединенiя, замѣщая другiя составныя части, которымъ онѣ эквиваленты, напримѣръ—$COCl_2 + H_2O = 2HCl + CO_2$, гдѣ съ одной

стороны двуатомная окись углерода и два пая одноатомнаго водорода, съ другой—двуатомный пай кислорода и два пая одноатомнаго хлора, помѣнялись мѣстами и получились углекислота и хлороводородъ, изъ воды и фосгена. Но съ другой стороны, изъ одного тѣла въ другое (изъ одной частицы въ другую) могутъ переходить, посредствомъ двойныхъ разложеній, не только непредѣльныя частицы, но и такія сложныя группы, которыя не представляютъ веществъ самостоятельно существующихъ (частицъ), слѣдовательно—и тѣ, которыя одарены нечетнымъ числомъ единицъ свободнаго сродства. Напримѣръ, одноатомная группа $(CH_3)'$ происшедшая изъ четырехъ-атомнаго C чрезъ присоединеніе H_3, не существуетъ самостоятельно — не образуетъ вещества съ частицей этого состава, но, тѣмъ не менѣе, можетъ переходить, при двойныхъ разложеніяхъ, въ новыя соединенія. — Такъ частица $[(CH_3)'Cl]^0$, дѣйствуя на H_2, можетъ дать CH_4 и HCl, или, напримѣръ,



$$NH_4Cl + NAgO_3 = AgCl + N(NH_4)'O_3,$$

причемъ, неспособная къ отдѣльному существованію, одноатомная группа $(N^vH_4)'$ — аммоній переходитъ въ новое соединеніе, замѣщаетъ эквивалентный ей пай серебра, въ азотнокисломъ серебрѣ, и даетъ азотнокислый аммоній. Для того, чтобы такое перемѣщеніе всѣхъ группъ было возможно, нѣтъ необходимости, чтобы каждая изъ нихъ существовала въ видѣ самостоятельнаго вещества, хотя бы на одно мгновеніе, но можно, напримѣръ, представить себѣ, что тѣло a + b и тѣло c + d мѣняются составными частями такимъ образомъ:

1-й моментъ.

a	c
+	+
b	d

2-й моментъ

a + c
b + d

30. И такъ, всѣ вообще сложныя группы, обладающія четнымъ или нечетнымъ свободнымъ сродствомъ, могутъ, при двойныхъ разложеніяхъ, переноситься изъ одного соединенія въ другое, замѣщая при этомъ элементарные паи и другія группы имъ эквивалентныя. Паи или группы одинаковой атомности замѣщаютъ одна другую, пай или группа двуатомная можетъ замѣстить два одноатомныхъ пая или группы, трехатомная—три одноатомныхъ—или одну двуатомную и одну одноатомную группу и

т. д. Зависимость атомности сложныхъ группъ отъ составныхъ частей, выражаемая, какъ указано выше, формулой $A - a$, само собою разумѣется, примѣняется вполнѣ и къ группамъ не представляющимъ частицъ (нечетноатомнымъ). Вмѣстѣ съ тѣмъ очевидно, что каждая группа, обладающая свободнымъ сродствомъ, можетъ быть разсматриваема, какъ происшедшая изъ предѣльной частицы, чрезъ потерю нѣкоторыхъ составныхъ частей. Съ этой точки зрѣнія, атомность группы (остатка) будетъ опредѣляться количествомъ единицъ сродства, принадлежащихъ тѣмъ паямъ, или группамъ, которыя отдѣлились отъ частицы предѣльной, и можно сказать, что вообще, въ образованіи частицъ, участвуютъ остатки отъ предѣльныхъ частицъ. Эти остатки—будутъ-ли они неполныя частицы (нечетноатомныя группы) или не предѣльныя (четноатомныя) частицы—называются также **радикалами**. Названіе это можно употреблять преимущественно для обозначенія группъ, содержащихъ въ составѣ углеродъ, для группъ же безуглеродныхъ сохранить названіе **остатковъ**.

31. Такъ какъ, для одного и того же сложнаго тѣла, можетъ быть много различныхъ случаевъ отдѣленія большаго или меньшаго количества паевъ изъ состава частицы, то радикалы (остатки) этого тѣла, для каждаго такого случая, будутъ различны по составу и по атомности. Если X предѣльная частица, а 1—количество какого либо тѣла, находящееся въ составѣ X и обладающее одной единицей сродства, то, обозначая чрезъ R остатокъ, получимъ:

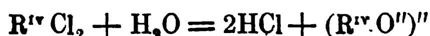
$$\left.\begin{array}{l} X - 1 = R' \text{ одноатомный} \\ X - 2 = R'' \text{ двуатомный} \\ X - 3 = R''' \text{ трехатомный} \end{array}\right\} \text{радикалъ или остатокъ.}$$

Четноатомные R могутъ обыкновенно и сами по себѣ быть непредѣльными частицами (представлять дѣйствительно существующія вещества) и, согласно этому, для R''', R^{iv} и проч., могутъ быть еще случаи, гдѣ они явятся дѣйствующими частью сродства, производя **въ такомъ случаѣ частицы непредѣльныя**. Въ самомъ дѣлѣ возможны, напр., случаи, которые, удерживая выше принятое обозначеніе, выразятся такимъ образомъ:

$$R^{iv} + Cl_2 = (R^{iv}Cl_2)''$$

$$R''' + Cl = (R'''Cl)''$$

а частицы $(R'''Cl)''$ и $(R^{IV}Cl_2)''$ могутъ войти въ двойныя разложенія, напримѣръ, хоть съ частицей водорода или водой и дать слѣдующую реакцію:



$$R^{IV}Cl_2 + H_2O = 2HCl + (R^{IV}O'')''$$

$$R'''Cl + H_2 = HCl + (R'''H')''$$

причемъ R^{IV} дѣйствуетъ двумя единицами (половиной) своего сродства,—содержится какъ двуатомная группа, а R''' дѣйствуетъ, какъ одноатомная группа, одной единицей (третью) своего сродства. Оба радикала являются здѣсь эквивалентными паямъ атомности низшей, чѣмъ ихъ собственная, но четность одного и нечетность другаго сохраняются (см. § 24).

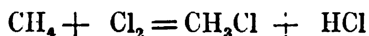
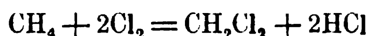
Вліяніе двухъ или болѣе много-атомныхъ паевъ на усложненіе частицы. 32. Послѣ всего сказаннаго понятно, что если обращать вниманіе лишь на эмпирическую частичную формулу вещества, не принимая въ разсчетъ способа его происхожденія и реакцій, то законъ атомности и зависящей отъ нея предѣльности покажутся справедливыми только для частицъ, содержащихъ не болѣе одного многоатомнаго пая въ составѣ.

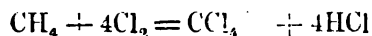
Такъ, въ соединеніяхъ CH_4, CCl_4, NH_4Cl, гдѣ многоатомные C и N соединены съ одноатомными водородомъ и хлоромъ, ясно выражается четырехатомность углерода, пятиатомность азота, но если вещество содержитъ оба эти многоатомные элемента, то возможнымъ становится, напримѣръ, случай существованія частицы $(C^{IV}H_3)' + (N^{V}H_3J)'$, въ которой обѣ одноатомныя группы, соединяясь, даютъ предѣльное вещество съ эмпирической формулой CH_6NJ—болѣе сложное, чѣмъ можно было бы ожидать, если бы происхожденіе его условливалось только многоатомностью одного изъ элементовъ (C или N).—Точно также мыслимъ случай $(C^{IV}H_3) + (HO'')'$, гдѣ двуатомный кислородъ вводитъ съ собою пай водорода и получается вещество CH_4O, въ которомъ C долженъ былъ бы считаться шестиатомнымъ, если бы его сродство удерживало въ соединеніи и H_4, и O. Вещества сложныя, здѣсь упомянутыя, существуютъ на самомъ дѣлѣ: первое изъ нихъ — аналогъ нашатыря — іодистый мэтиламмоній, второе—мэтильный алкоголь. Дѣйствительно ли способъ химическаго взаимнодѣйствія элементарныхъ паевъ въ этихъ веществахъ таковъ, какъ выражено приведенными формулами, дѣйствительно ли углеродъ дѣйствуетъ въ нихъ не болѣе какъ четырьмя, и азотъ—не болѣе

какъ пятью единицами сродства,—это могло бы казаться сомнительнымъ безъ знакомства съ нѣкоторыми способами образованія и превращенія мэтильнаго алкоголя и іодистаго мэтиламмонія.

Мэтильный алкоголь CH_4O можетъ быть полученъ двойнымъ разложеніемъ хлористаго мэтила съ ѣдкимъ кали $CH_3Cl + KHO = CH_4O + KCl$, причемъ очевидно, что остатокъ $(HO)'$ соединяется съ радикаломъ $(CH_3)'$, т. е. взаимнодѣйствуютъ: единица углероднаго сродства, со стороны радикала CH_3, и единица кислороднаго сродства, со стороны остатка HO.

Вліяніе паевъ на химическія отношенія другихъ паевъ, соединенныхъ съ ними. Реакціи веществъ, какъ доказательство раціональнаго состава тѣлъ. 33. Далѣе, опытъ показываетъ, что одинъ и тотъ же элементъ, находясь соединеннымъ съ различными другими элементами, обнаруживаетъ различное химическое содержаніе. Такъ, напримѣръ, водородъ воды, водородъ амміака и водородъ хлороводорода, или кислородъ воды и кислородъ угольной кислоты относятся къ реагентамъ не одинаково. Слѣдовательно, должно ожидать, что если изложенный взглядъ справедливъ, то подобное же различіе будетъ имѣть мѣсто и въ болѣе сложныхъ тѣлахъ. Напримѣръ, въ мэтильномъ алкоголѣ должно обнаружиться различіе между водородомъ остатка HO и водородомъ радикала CH_3. Въ самомъ дѣлѣ, въ этомъ алкоголѣ 3 пая H оказываются содержащимися отлично отъ четвертаго: первые, соединенные съ C, вообще относятся къ реагентамъ такъ, какъ водородъ болотнаго газа CH_4; четвертый, непосредственно соединенный съ O, реагируетъ подобно водороду воды. Напримѣръ, хлоръ, дѣйствуя на CH_4, замѣщаетъ водородъ пай за пай, элиминируя его въ видѣ HCl, а именно:


$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

$$CH_4 + 2Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2HCl$$

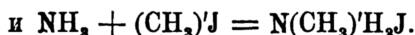
$$CH_4 + 3Cl_2 = CHCl_3 + 3HCl$$

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl$$

Точно также дѣйствуетъ онъ во многихъ случаяхъ и на 3 пая H въ радикалѣ CH_3 мэтильнаго алкоголя. При дѣйствіи хлористаго фосфора на воду H_2O, образуется HCl, т. е. Cl становится на мѣсто водянаго остатка HO; тоже самое происходитъ и при дѣйствіи хлористаго фосфора на мэтильный алкоголь: изъ него

выдѣляется водяной остатокъ HO и замѣщается паемъ Cl такъ, что происходитъ тѣло CH_3Cl — хлористый мэтилъ. Щелочные металлы — калій, натрій не измѣняютъ болотнаго газа CH_4, а изъ воды они вытѣсняютъ H, замѣщая его: $Na_2 + 2H_2O = H_2 + 2HNaO$; также и въ мэтильномъ алкоголѣ, одинъ пай H способенъ вытѣсняться и замѣщаться этими металлами, между тѣмъ какъ остальные 3 пая ими не выдѣляются. Всѣ эти реакціи становятся просты и понятны, какъ скоро мэтильный алкоголь будетъ принятъ за соединеніе 2-хъ остатковъ $(CH_3)'(HO)'$, и 3 пая водорода являются въ немъ соединенными съ C, какъ въ болотномъ газѣ, а одинъ пай — съ O, какъ въ водѣ.

Въ хлористомъ метиламмоніѣ $N^{v}(C^{iv}H_3)'H_3Cl$, 3 пая водорода должны содержаться подобно водороду болотнаго газа, а остальные три — подобно водороду нашатыря, который аналогиченъ хлористому мэтиламмонію, по происхожденію и свойствамъ. На эту аналогію происхожденія ясно указываютъ слѣдующіе способы образованія:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

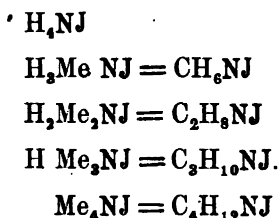


$$\text{и } NH_3 + (CH_3)'J = N(CH_3)'H_3J.$$

Въ самомъ дѣлѣ, почти всѣ тѣ замѣщенія, которымъ можетъ подвергнуться водородъ нашатыря, повторяются и для іодистаго мэтиламмонія. Разница заключается лишь въ томъ, что въ первомъ, замѣщеніе можетъ простираться на четыре пая водорода, а въ послѣднемъ — только на три, не смотря на то, что всѣхъ паевъ водорода въ немъ шесть, т. е. болѣе чѣмъ въ нашатырѣ.

34. Такимъ образомъ, четырехатомность углероднаго пая очевидна, какъ въ CH_4, такъ и въ CH_4O. Четырехатомный углеродъ, въ обоихъ случаяхъ, дѣйствуетъ всѣмъ своимъ сродствомъ: въ одномъ тѣлѣ — на четыре пая водорода, во второмъ — на три пая водорода и на эквивалентный водородному паю, водяной остатокъ $(HO)'$, или, что все равно, на одну единицу сродства кислороднаго пая, который другой единицей сродства дѣйствуетъ на водородъ. Точно также, двуатомный кислородъ одинаково является причиною извѣстнаго усложненія частицы въ водѣ и въ мэтильномъ алкоголѣ. Въ водѣ, онъ удерживаетъ два одноатомные пая водорода, въ мэтильномъ алкоголѣ — пай водорода и одноатомный радикалъ CH_3. Подобное же заключеніе приходится сдѣлать и о роли азота въ нашатырѣ и іодистомъ мэтиламмоніѣ.

35. Присутствіе двухъ или нѣсколькихъ многоатомныхъ паевъ въ частицѣ можетъ, стало быть, условливать такую степень сложности, которая дѣйствіемъ одного многоатомнаго пая не могла быть достигнута. Кромѣ случаевъ, приведенныхъ выше, можно, напримѣръ, указать еще на слѣдующій: кислородный пай въ мэтильномъ алкоголѣ соединенъ съ H и CH_3, но мыслимъ также случай его соединенія съ двумя группами CH_3, которыя такимъ образомъ и будутъ удержаны въ одной частицѣ. Въ самомъ дѣлѣ, извѣстно тѣло $C_2H_6O = \left.\begin{matrix}(CH_3)'\\(CH_3)'\end{matrix}\right\} O''$, — такъ называемый мэтильный эфиръ. Одинъ изъ способовъ его образованія, выражаемый уравненіемъ $\left.\begin{matrix}(CH_3)'\\Na'\end{matrix}\right\} O + (CH_3)'J = C_2H_6O + NaJ$, содержаніе заключающагося въ немъ водорода къ реагентамъ, подобное водороду болотнаго газа CH_4, и, наконецъ, распаденіе его на частицы съ однимъ паемъ C въ составѣ, какъ скоро причина усложненія — кислородъ элиминируется (напримѣръ, въ реакціи $C_2H_6O + 2HCl = 2(CH_3Cl) + H_2O$) подверждаютъ формулу $\left.\begin{matrix}(CH_3)'\\(CH_3)'\end{matrix}\right\} O''$. Пятиатомный азотъ, разумѣется, въ состояніи будетъ произвести болѣе значительную степень усложненія; такъ, напримѣръ, съ радикаломъ $(CH_3)' = Me$, водородомъ и іодомъ, онъ даетъ слѣдующія тѣла:



H_4NJ

$H_3Me\,NJ = CH_6NJ$

$H_2Me_2NJ = C_2H_8NJ$

$H\,Me_3NJ = C_3H_{10}NJ.$

$Me_4NJ = C_4H_{12}NJ$

Количество водорода въ этихъ тѣлахъ, начиная отъ перваго, прибываетъ, но количество водорода способнаго къ тѣмъ реакціямъ, которыя свойственны водороду нашатыря (прямо соединенному съ N), напротивъ, уменьшается; наконецъ, въ послѣднемъ тѣлѣ, самомъ богатомъ водородомъ, весь водородъ содержится подобно водороду болотнаго газа и нѣтъ болѣе водорода нашатырнаго. Какъ скоро сдерживающая причина (пяти-атомный азотъ) будетъ удалена изъ этихъ тѣлъ, они распадаются на частицы, содержащія только одинъ пай углерода. Къ сказанному необходимо прибавить, что роль элементарныхъ паевъ, относи-

тельно усложненія, обыкновенно могутъ принимать на себя и эквивалентныя имъ сложныя группы. Теперь становится понятнымъ, какъ простъ механизмъ построенія частицъ, не смотря на то, что количество элементарныхъ паевъ, въ нихъ входящее, можетъ быть весьма значительно.

36. Построеніе это легко выразить общими формулами. Пусть X обозначаетъ разныя предѣльныя частицы, единица (1) — количество вещества находящагося въ составѣ X, обладающее одной единицей сродства, а R — радикалы или остатки различнаго состава. Тогда получаемъ (см. § 30):

$X - 1 = R'$ (одноатомный радикалъ).
$X - 2 = R''$ (двуатомный радикалъ или непредѣльная частица).
$X - 3 = R'''$ (трехатомный радикалъ).
$X - 4 = R^{IV}$ (четырехатомный радикалъ или непредѣльная частица) и т. д.

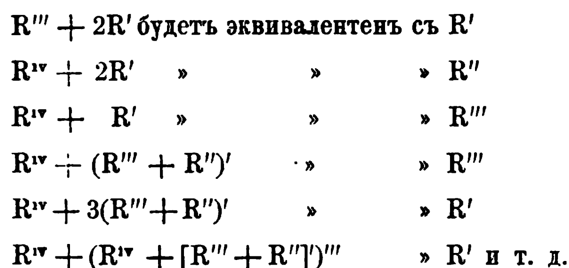
Такъ какъ R'' и R^{IV} могутъ сами представлять частицы — тѣла самостоятельно существующія, то R''', R^{IV}, R^{V}, кромѣ соединеній $R''' + 3 = X$, $R^{IV} + 4 = X$, $R^{V} + 5 = X$, то-есть, кромѣ предѣльныхъ частицъ, могутъ давать еще частицы непредѣльныя, способныя существовать въ видѣ самостоятельныхъ веществъ, а также и входить въ составъ частицъ предѣльныхъ — быть радикалами; напримѣръ:

$$R''' + 1 = X - 2 = R''$$
$$R^{IV} + 2 = X - 2 = R''$$
$$R^{V} + 1 = X - 4 = R^{IV}$$
$$R^{V} + 3 = X - 2 = R''$$

Обстоятельство это еще болѣе разнообразитъ построеніе частицъ.

Далѣе, изъ различныхъ R, можетъ получаться множество новыхъ, болѣе сложныхъ группъ нечетноатомныхъ, несуществующихъ самостоятельно, но способныхъ быть радикалами, то-есть входящихъ въ составъ частицъ; напримѣръ:

$(R'' + R')$ будетъ эквивалентенъ съ R'
$R'' + (R'' + R')'$ » » R'
$R''' + R''$ » » » R'



$R''' + 2R'$ будетъ эквивалентенъ съ R'

$R^{IV} + 2R'$ » » » R''

$R^{IV} + R'$ » » » R'''

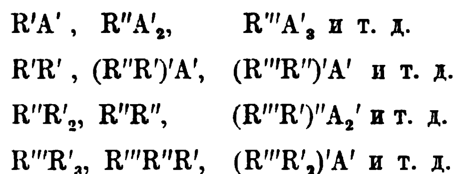
$R^{IV} + (R''' + R'')'$ » » R'''

$R^{IV} + 3(R'''+R'')'$ » » R'

$R^{IV} + (R^{IV} + [R''' + R''])'''$ » R' и т. д.

Здѣсь вездѣ подъ знакомъ R подразумѣваются, конечно, не группы опредѣленнаго состава, а только радикалы опредѣленной атомности и какого бы то ни было состава.

37. Принявъ во вниманіе, что эквивалентные радикалы (остатки) и паи обыкновенно могутъ замѣщаться взаимно, становится понятно, что изъ разнообразныхъ R, одаренныхъ различной атомностью, образуется почти безконечное разнообразіе частицъ предѣльныхъ и непредѣльныхъ. Если взять, напримѣръ, водяной остатокъ HO', обозначивъ его для краткости чрезъ A', то для разныхъ R и для A' получатся, между прочимъ, слѣдующіе случаи образованія частицъ:



$R'A'$, $R''A'_2$, $R'''A'_3$ и т. д.

$R'R'$, $(R''R')'A'$, $(R'''R')'A'$ и т. д.

$R''R'_2$, $R''R''$, $(R'''R')''A_2'$ и т. д.

$R'''R'_3$, $R'''R''R'$, $(R'''R'_2)'A'$ и т. д.

Все это частицы предѣльныя. Далѣе могутъ существовать, напримѣръ, $(R'''A')''$, $(R'''R')''$ — частицы непредѣльныя. Если вмѣсто водянаго остатка A', или вообще вмѣсто одноатомныхъ паевъ, каковы Cl, Br, H и проч., войдетъ въ соединеніе съ R двуатомный кислородъ или пяти-атомный азотъ, то усложненіе еще увеличится. Очевидно, что какъ ни разнообразны бываютъ частицы, но законъ ихъ построенія весьма простъ и ясенъ.

Химическое строеніе. 38. Остатокъ $(H'O'')'$ обладаетъ одною единицею свободнаго сродства, и эта единица принадлежитъ паю O, а въ радикалѣ $(CH_3)'$ или въ частицѣ $(CO)''$, свободное сродство принадлежитъ углероду и вообще, въ какой либо непредѣльной или неполной частицѣ, свободное сродство принадлежитъ именно тѣмъ или другимъ элементарнымъ паямъ. Если, напримѣръ, $(CH_3)'$ и $(HO)'$ соединяются, то ясно, что это будетъ случай, въ

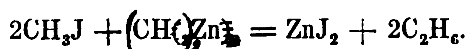
которомъ $^3/_4$ сродства углерода (3 единицы) дѣйствуютъ на водородъ, а $^1/_4$ сродства углерода (1 единица)—на половину (1 единицу) сродства кислороднаго пая, между тѣмъ какъ другая половина (единица) сродства кислороднаго дѣйствуетъ на одинъ водородный пай. Такимъ же образомъ, и во всѣхъ случаяхъ, при взаимнодѣйствіи различныхъ паевъ, радикаловъ и остатковъ, необходимо приходится разсматривать порядокъ химическаго взаимнодѣйствія (или порядокъ взаимной химической связи) различныхъ элементарныхъ паевъ, результатомъ котораго будетъ существованіе опредѣленной частицы. Этотъ порядокъ взаимнодѣйствія — способъ взаимной химической связи элементарныхъ паевъ въ частицѣ—можно назвать химическимъ строеніемъ [1]) частицъ, и справедливо будетъ, при настоящемъ состояніи науки, названіе раціональныхъ формулъ придавать только формуламъ, выражающимъ химическое строеніе частицъ. Такія раціональныя формулы могутъ быть или подробными, т. е. выражающими взаимныя химическія отношенія всѣхъ элементарныхъ паевъ, или сокращенными — выражающими только отношенія нѣкоторыхъ паевъ и сложныхъ группъ, находящихся въ составѣ частицъ.

Теперь становится ясно, что не всѣ эквивалентные паи и остатки всегда могутъ замѣщаться, не всѣ паи и группы могутъ соединяться между собою, потому что для этого нужно, чтобы элементы, которымъ принадлежитъ сродство, могли, въ данномъ случаѣ, вступать въ соединеніе другъ съ другомъ. Такъ, напримѣръ, двуатомный кислородъ, въ мэтильномъ алкоголѣ $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$, связываетъ мэтилъ и водородъ, дѣйствуя при этомъ на углеродъ и водородъ. Тоже можетъ сдѣлать и сѣра, съ которой получается соотвѣтствующій алкоголю мэтильный меркаптанъ $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}S$, но сомнительно, чтобы двуатомный цинкъ $Zn'' = 65{,}5$ или известковій $Ca'' = 40$ могли дѣйствовать, образуя частицы $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}Zn$, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}Ca$; въ самомъ дѣлѣ, соединенія этихъ металловъ съ водородомъ до сихъ поръ неизвѣстны, и едва ли могутъ существовать.

---

[1]) Какъ кажется, тотъ же порядокъ химическаго взаимнодѣйствія нѣкоторые химики называютъ химической конституціей веществъ. Терминъ этотъ неудобенъ потому, что ему нерѣдко приписываются различныя значенія.

Соединеніе тожественныхъ элементарныхъ паевъ между собою. 39. Выше (§ 19) было сказано, что частица одноатомныхъ элементовъ состоитъ изъ двухъ паевъ тожественныхъ между собою. Заключеніе это вытекаетъ изъ того факта, что наименьшее относительное количество каждаго изъ этихъ элементовъ, вступающее въ реакцію съ частичными количествами другихъ тѣлъ, по крайней мѣрѣ, вдвое болѣе наименьшаго количества тѣхъ же элементовъ, способнаго находиться въ составѣ сложныхъ частицъ. Но если тожественные одноатомные паи могутъ вступать между собою въ соединеніе, то естественно ожидать того же и для паевъ многоатомныхъ; а если, наконецъ, справедливо это послѣднее предположеніе, то усложненіе частицъ, вслѣдствіе присутствія въ ихъ составѣ двухъ или болѣе многоатомныхъ паевъ, должно быть возможно не только тогда, когда паи эти различны, но и тогда когда они тожественны. Предположеніе это, по преимуществу относительно углерода, вполнѣ подтверждается фактами. Въ самомъ дѣлѣ, между тѣлами состоящими изъ углерода и какого либо одноатомнаго элемента (въ особенности — водорода), кромѣ тѣхъ соединеній, частица которыхъ заключаетъ одинъ углеродный пай, извѣстна еще цѣлая масса веществъ съ болѣе сложными частицами. Способы происхожденія этихъ веществъ часто ясно указываютъ на то, что углеродные паи соединены здѣсь одинъ съ другимъ. Напримѣръ, іодистый мэтилъ, дѣйствуя на цинкмэтилъ, даетъ углеводородъ C_2H_6:



$$2CH_3J + (CH_3)_2Zn = ZnJ_2 + 2C_2H_6.$$

Очевидно, что въ этомъ углеводородѣ, тѣ единицы углероднаго сродства, которыя дѣйствовали съ одной стороны на іодъ, съ другой—на цинкъ, связываютъ паи углерода одинъ съ другимъ. Притомъ, самый составъ углеводородовъ, заключающихъ болѣе одного пая угля, и ихъ производныхъ вполнѣ согласуется съ изложенными выше общими понятіями объ атомности и химическомъ строеніи.

Двѣ единицы сродства (см. § 24) представляютъ minimum химической силы, условливающій соединеніе двухъ паевъ; слѣдовательно, если атомность одного изъ соединяющихся паевъ $= a$,— другаго $= a_1$, то наибольшая атомность группы, состоящей изъ этихъ двухъ паевъ (количество одноатомныхъ паевъ, могущихъ къ ней присоединиться) будетъ $= (a + a_1)—2$. Въ случаѣ взаимнодѣйствія двухъ углеродныхъ паевъ, $a = 4$ и $a_1 = 4$, слѣдо-

*

вательно $(a + a_1)$—2 = 6; для трехъ соединенныхъ паевъ углерода атомность будетъ = (4 + 4 + 4)—(2 + 2) = 8, для четырехъ = 16 — 6 = 10 и вообще, для n паевъ углерода, maximum атомности группы, ими образованной, выразится формулой

$$4n - (n - 1).2 = 2n + 2.$$

Формула эта указываетъ, что къ n паевъ углерода, соединившимся между собою, могутъ присоединиться еще, для образованія предѣльной частицы, 2n + 2 паевъ одноатомнаго элемента, напримѣръ—водорода.

Дѣйствительно, существуетъ цѣлый рядъ углеводородовъ, которыхъ составъ выражается частичною формулой C_nH_{2n+2}.

Далѣе то, что замѣчено выше для одного углероднаго пая, и вообще—для многоатомныхъ паевъ, относительно образованія частицъ непредѣльныхъ, повторяется и для этихъ тѣлъ большей сложности; такъ, извѣстенъ рядъ углеводородовъ непредѣльныхъ $(C_nH_{2n})''$ и ряды углеводородовъ еще болѣе отстоящихъ отъ предѣла, напримѣръ, $(C_nH_{2n-2})^{IV}$.

Гомологія. Гомологичные, гетерологичные и изологичные ряды. 40. Очевидно, что въ подобномъ рядѣ, состоящемъ изъ членовъ все большей сложности (для перваго члена n = 1, для втораго n = 2, для третьяго n = 3 и т. д.), составъ каждаго изъ членовъ будетъ отличаться отъ состава предыдущаго и послѣдующаго на CH_2. Вообще разница между составомъ двухъ членовъ одного ряда будетъ $m(CH_2)$, гдѣ m = числу промежутковъ, раздѣляющихъ члены, или, что все равно, числу промежуточныхъ членовъ + 1. Члены такого ряда отличаются одинъ отъ другаго только тѣмъ, что въ нихъ заключается большее или меньшее число паевъ углерода, соединенныхъ между собою, между тѣмъ какъ весь водородъ соединенъ съ углеродомъ. Поэтому, весьма естественно, что вещества одного и того же ряда обладаютъ одинаковымъ химическимъ характеромъ и одинаково относятся къ различнымъ реагентамъ, — что они химически аналогичны между собою. Члены одного и того же ряда, при дѣйствіи извѣстнаго реагента, дѣйствительно, претерпѣваютъ одинаковыя превращенія и вещества, происшедшія вслѣдствіе такихъ превращеній, бываютъ аналогичны по химическому характеру и химическому строенію, а по составу отличаются одинъ отъ другаго на CH_2, также какъ и тѣла изъ которыхъ они произошли. Такъ, напримѣръ:

Углеводороды.		Хлористыя производныя.		Алкоголи.	
CH_4	даетъ	CH_3Cl	и	CH_3HO	и пр.
C_2H_6	»	C_2H_5Cl	»	C_2H_5HO	»
C_3H_8	»	C_3H_7Cl	»	C_3H_7HO	»
C_nH_{2n+2}	»	$C_nH_{2n+1}Cl$	»	$C_nH_{2n+1}HO$	»

Вещества, отличающіяся одно отъ другаго на $m(CH_2)$ и одинаковыя по химическому характеру, называются **гомологичными** веществами или **гомологами**, а ряды, ими образуемые, состоящіе изъ членовъ съ возрастающимъ количествомъ C и H, несутъ названіе **гомологичныхъ** рядовъ. Тѣла **одинаковой предѣльности, заключающія остатки одной и той же углеводородной частицы**, составляютъ такъ называемые **гетерологичные**, или **генетическіе** ряды (ряды происхожденія). Въ приведенныхъ примѣрахъ, ряды вертикальные состоятъ изъ гомологовъ, а горизонтальные—изъ тѣлъ, принадлежащихъ къ одному и тому же генетическому ряду.

Непредѣльные углеводороды обыкновенно могутъ подвергаться тѣмъ же измѣненіямъ, какъ и предѣльные, производя новые гомологичные ряды тѣлъ, отличающихся меньшимъ содержаніемъ водорода отъ соотвѣтствующихъ (содержащихъ одинаковое съ ними количество углерода) предѣльныхъ частицъ. Такимъ образомъ, являются еще ряды **изологичные**—ряды веществъ съ одинаковымъ химическимъ характеромъ и одинаковымъ количествомъ углерода, но съ постепенно уменьшающимся количествомъ водорода. Напримѣръ:

Углеводороды	Алкоголи
C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n+1},HO
C_nH_{2n}	C_nH_{2n-1},HO
C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-3},HO
C_nH_{2n-4}	C_nH_{2n-5},HO

и т. д.

Ясно, что способность углеродныхъ паевъ соединяться между собою, условливающая происхожденіе гомологовъ, увеличиваетъ чрезвычайно количество углеродистыхъ соединеній. Способность эта, въ высшей степени присущая углероду, не принадлежитъ

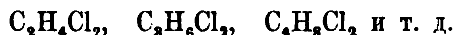
однакоже исключительно ему одному. Не невѣроятно, напримѣръ, что разнообразіе кремнистыхъ соединеній условливается, между прочимъ, способностью паевъ кремнія вступать, подобно углероду, въ соединеніе между собою.

41. Двѣ единицы сродства представляютъ minimum химической силы, необходимой для соединенія двухъ паевъ, но два многоатомные пая могутъ быть соединены между собою и большимъ количествомъ единицъ сродства. Къ такому заключенію ведетъ изученіе свойствъ нѣкоторыхъ непредѣльныхъ частицъ. Изъ трехъ углеводородовъ C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 первый представляетъ предѣльную частицу, а изъ двухъ остальныхъ, если способъ соединенія въ нихъ углеродныхъ паевъ тотъ же, какъ и въ первомъ, одинъ долженъ обладать двумя $(C_2^{IV}H_4)''$, а другой — четырьмя $(C_2^{IV}H_2)^{IV}$ единицами свободнаго сродства. — Въ самомъ дѣлѣ, первое изъ этихъ двухъ веществъ можетъ легко вступать въ соединеніе съ двумя, а второе съ четырьмя одноатомными паями и переходить такимъ образомъ въ предѣльную частицу. Слѣдовательно, предположеніе—что во всѣхъ этихъ случаяхъ два пая углерода соединены между собою только двумя единицами сродства—становится вѣроятнымъ. Предѣльная углеводородная частица, заключающая C_6, будетъ C_6H_{14}, и для нея также извѣстно изологическое (непредѣльное) тѣло C_6H_{12}, легко соединяющееся съ двумя одноатомными паями. Но, кромѣ того, извѣстенъ еще дальнѣйшій изологъ—углеводородъ C_6H_6 (бензолъ), частица котораго, если углеродъ соединенъ въ немъ также, какъ и въ предѣльномъ веществѣ, должна обладать 8 единицами свободнаго сродства. Бензолъ, дѣйствительно, соединяется прямо съ одноатомными паями, напримѣръ—съ хлоромъ, но даетъ не тѣло $C_6H_6Cl_8$, какъ слѣдовало бы ожидать, а тѣло $C_6H_6Cl_6$. Это послѣднее должно бы обладать двумя единицами свободнаго сродства, а между тѣмъ оно далѣе прямо не соединяется, да и вообще производныя углеводорода C_6H_6 оказываются болѣе способными къ замѣщеніямъ, чѣмъ къ прямымъ соединеніямъ: они не переходятъ въ производныя углеводорода C_6H_{14} такъ легко, какъ напримѣръ, производныя непредѣльнаго углеводорода C_3H_6 переходятъ въ производныя предѣльнаго углеводорода C_3H_8. Все это заставляетъ предполагать, что въ непредѣльномъ веществѣ C_6H_6 и его производныхъ, по крайней мѣрѣ нѣкоторые изъ паевъ углерода соединены между собою большимъ количествомъ сродства, чѣмъ въ углеводородѣ C_6H_{14}, и что количество это будетъ

не 10 единицъ, какъ въ этомъ послѣднемъ, а по крайней мѣрѣ 12 единицъ,—что свободными остаются, такимъ образомъ, только 6 единицъ $(C_6H_6)^{VI}$, вмѣсто восьми.

Подобные случаи имѣютъ мѣсто и для многихъ другихъ веществъ. Впрочемъ, недостатокъ фактическихъ данныхъ еще препрепятствуетъ рѣшительнѣе судить о вопросѣ, здѣсь затронутомъ.

Полимерія. 42. Способность многоатомныхъ паевъ (различныхъ или тожественныхъ) соединяться между собою, и производить такимъ образомъ усложненіе частицъ, дѣлаетъ возможнымъ образованіе веществъ существенно различныхъ, но имѣющихъ одинаковый процентный составъ. Такъ, напримѣръ, во всѣхъ непредѣльныхъ углеводородахъ общей формулы $C_nH_{2n}=n(CH_2)$, паевое отношеніе между углеродомъ и водородомъ одинакево (2 пая водорода, на каждый пай углерода; на 12 ч. по вѣсу углерода 2 ч. водорода), но величина частицъ этихъ углеводородовъ бываетъ весьма различна, и можетъ быть выражена формулами C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 и т. д. Объ этомъ уже можно судить по ихъ физическимъ свойствамъ, въ особенности же по плотности пара и по соединеніямъ, которыя они образуютъ съ галоидами. Въ самомъ дѣлѣ, напримѣръ, хлористыя соединенія этихъ углеводородовъ будутъ имѣть формулы:



$$C_2H_4Cl_2,\quad C_3H_6Cl_2,\quad C_4H_8Cl_2 \text{ и т. д.}$$

Въ тоже время, удѣльный вѣсъ газа углѣводорода C_3H_6 (пропилена) оказывается одною третью болѣе удѣльнаго вѣса этилена, удѣльный вѣсъ газа углеводорода C_4H_8 (бутилена)—вдвое болѣе этиленнаго и т. д. Словомъ, вещества эти представляютъ рядъ частицъ, все болѣе и болѣе сложныхъ, хотя отношеніе угля къ водороду во всѣхъ ихъ одно и тоже. Такое отношеніе состава тѣлъ называется полимеріею; C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8,...C_nH_{2n} будутъ полимерныя тѣла или полимеры.

Изомерія и метамерія вообще. Различіе радикаловъ. 43. Тѣла, имѣющія одинаковый процентный составъ и одинаковую величину частицы, тѣмъ не менѣе могутъ быть различны по свойствамъ. Явленіе это извѣстно подъ именемъ изомеріи и метамеріи, а вещества, въ которыхъ онѣ встрѣчаются, несутъ названіе изомерныхъ и метамерныхъ (изомеровъ, метамеровъ). Подъ именемъ метамеріи понимаютъ обыкновенно различіе болѣе глубокое и притомъ такое, причины котораго до нѣкоторой степени уже извѣстны; часто однако же оба названія смѣшиваются.

Изомерія и метамерія условливаются большимъ или меньшимъ различіемъ химическаго строенія. Ту же самую мысль выражаютъ, говоря, что различіе свойствъ, въ тѣлахъ одинаковаго процентнаго состава, зависитъ отъ различія радикаловъ, или различія ближайшихъ составныхъ частей. Въ самомъ дѣлѣ, понятно, что двѣ частицы одинаковаго состава и величины, но различнаго химическаго строенія, т. е. такія, въ которыхъ порядокъ химической связи элементарныхъ паевъ неодинаковъ, должны, при извѣстныхъ реакціяхъ, давать радикалы или остатки различнаго состава, и что чѣмъ значительнѣе разница въ химическомъ строеніи, тѣмъ менѣе глубоко должно быть измѣненіе, которое частица претерпѣваетъ для того, чтобы различіе состава радикаловъ обнаружилось.

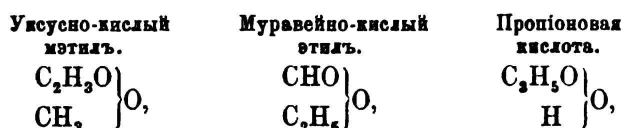
Изъ сказаннаго выше (§ 31) видно, что одна и таже частица, смотря по реакціямъ, которымъ она подвергается, можетъ давать радикалы (остатки) весьма разнообразные, и чѣмъ сложнѣе частица, тѣмъ значительнѣе это разнообразіе,—чѣмъ менѣе составныхъ частей выдѣлилось изъ тѣла, тѣмъ ближе къ нему по составу и тѣмъ сложнѣе будетъ радикалъ. Такимъ образомъ, изъ двухъ какихъ либо радикаловъ — остатковъ одной и той же частицы, становится возможнымъ отличать, по отношенію ихъ къ этой частицѣ, радикалъ ближайшій и радикалъ отдаленный Такое обозначеніе, нерѣдко употребляемое, очевидно, имѣетъ опредѣленный смыслѣ только для каждой данной пары остатковъ одной и той же частицы. Очевидно также, что чѣмъ отдаленнѣе радикалъ, тѣмъ онъ проще. Радикалы, состоящіе изъ углеродныхъ паевъ, непосредственно между собою соединенныхъ и изъ паевъ другихъ элементовъ, присоединенныхъ къ углероду всѣмъ дѣйствующимъ сродствомъ своимъ, могутъ быть отличены отъ другихъ названіемъ простыхъ радикаловъ; простѣйшими изъ нихъ, а вмѣстѣ и отдаленнѣйшими, будутъ тѣ группы, которыя заключаютъ только одинъ углеродный пай съ прямо къ нему присоединенными, но не насыщающими всего его сродства паями другихъ элементовъ.

Ясно, что такимъ образомъ, при химическихъ превращеніяхъ двухъ изомерныхъ или метамерныхъ частицъ, смотря по степени ихъ различія, могутъ являться ближайшіе радикалы одинаковаго и отдаленные радикалы различнаго состава. Понятно также, что если, при извѣстныхъ, болѣе или менѣе глубокихъ превращеніяхъ двухъ изомерныхъ частицъ, эмпирическій составъ получае-

мыхъ изъ нихъ радикаловъ, какъ ближайшихъ, такъ и отдаленныхъ, одинаковъ въ обоихъ случаяхъ, то, тѣмъ не менѣе, радикалы, являющіеся при измѣненіяхъ еще болѣе значительныхъ — радикалы болѣе прежнихъ отдаленные (и менѣе сложные) или, наконецъ, отдаленнѣйшіе (простѣйшіе) будутъ различны по составу.

Различіе изомеріи и метамеріи. 44. Изъ сказаннаго видно то отношеніе, въ которомъ понятіе о различіи радикаловъ находится къ явленіямъ изомеріи или метамеріи,—видно также, что понятіе это, во всякомъ случаѣ, сводится на болѣе простое и опредѣленное понятіе о различіи химическаго строенія.

Руководясь этимъ послѣднимъ, не трудно видѣть, что степени различія между частицами одинаковой величины и одинаковаго процентнаго состава могутъ быть чрезвычайно разнообразны; тѣмъ не менѣе, можно, однако же, въ отношеніи углеродныхъ соединеній, придать терминамъ «изомерія» и «метамерія» опредѣленное значеніе. Если паи углерода, непосредственно другъ съ другомъ химически связанные, назвать углероднымъ ядромъ, то можно дать изомеріи и метамеріи слѣдующее опредѣленіе (Марковниковъ): метамерными будутъ тѣ частицы, отдѣльныя углеродныя ядра которыхъ содержатъ различныя количества углерода или эти ядра соединены съ неодинаковыми эквивалентами; изомерны—тѣ одинаковаго эмпирическаго состава частицы, углеродное ядро или отдѣльныя ядра которыхъ содержатъ одинаковое количество паевъ углерода и соединены съ однимъ и тѣмъ же числомъ тожественныхъ единицъ сродствъ (эквивалентовъ) другихъ элементовъ, причемъ послѣднія, по отношенію къ отдѣльнымъ паямъ углерода каждаго ядра, распредѣлены различно. Метамерны будутъ, напримѣръ, уксусно-кислый мэтилъ, муравейно-кислый этилъ и пропіоновая кислота. Эмпирическая формула всѣхъ этихъ тѣлъ одна и таже—$C_3H_6O_2$, но паи угля распредѣлены въ нихъ различнымъ образомъ, какъ видно изъ слѣдующихъ сокращенныхъ раціональныхъ формулъ:

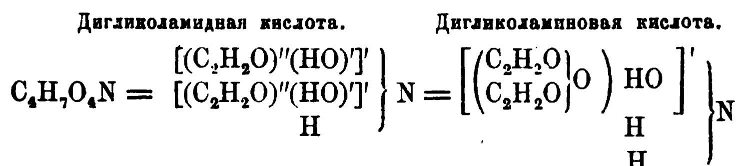


$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O,$

Подобный же примѣръ представляютъ слѣдующія тѣла, аналоги аммiака:

Всѣ вещества эти содержатъ различные простые радикалы. Уксуснокислый мэтилъ и муравейнокислый этилъ оба представляютъ нейтральныя летучія жидкости, но первый разлагается щелочами на мэтильный алкоголь и уксусно-кислую соль, второй на муравейно-кислую соль и этильный (винный) алкоголь; пропіоновая кислота маслообразна, гораздо менѣе летуча, чѣмъ два предыдущія тѣла, и одарена сильно кислыми свойствами. Триметиламинъ, мэтилэтиламинъ и пропиламинъ всѣ три щелочны, жидки, но имѣютъ различную летучесть; первый не заключаетъ водорода, соединеннаго съ азотомъ и способнаго подвергаться замѣщенію радикалами, второй содержитъ его одинъ пай, третій—два пая.

Случай метамеріи болѣе тонкой встрѣчается, напримѣръ, въ кислотахъ, состоящихъ изъ тожественныхъ двуатомныхъ простыхъ радикаловъ, водяныхъ и амміакальныхъ остатковъ:



Первая формула содержитъ 2 водяныхъ остатка и одинъ только пай водорода непосредственно соединеннаго съ азотомъ; вторая—содержитъ одинъ водяной остатокъ (HO) и 2 пая водорода, соединеннаго съ азотомъ. Два простые радикала (C_2H_2O) тожественны въ обѣихъ формулахъ, но посредственное соединеніе углеродныхъ группъ C_2 и C_2, принадлежащихъ этимъ радикаламъ, въ первомъ случаѣ условливается трехатомнымъ азотомъ, во второмъ—двуатомнымъ кислородомъ.

Примѣромъ изомеріи могутъ служить хлористый этиленъ и хлористый этилиденъ, имѣющіе формулу $C_2H_4Cl_2$. Въ обоихъ изъ нихъ, паи углерода одинаково непосредственно соединены одинъ съ другимъ, но есть основаніе думать, что паи водорода и хлора распредѣлены здѣсь различно относительно паевъ углерода, и

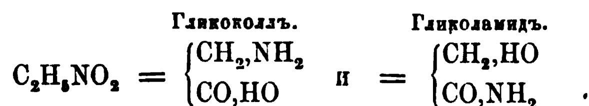
что, по всей вѣроятности, это распредѣленіе въ первомъ случаѣ симметрично, во второмъ—нѣтъ:

$$C_2H_4Cl_2 = \begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{cases} \text{ и } = \begin{cases} CH_3 \\ CHCl_2 \end{cases}$$

Подобное же различіе химическаго строенія объясняетъ изомерію пропильныхъ алкоголей $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O$; распредѣленіе водорода относительно углерода, въ радикалѣ пропилѣ C_3H_7, который соединенъ въ нихъ съ водянымъ остаткомъ, можетъ представлять два случая:

$$C_3H_7 = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases} \text{ и } = \begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{cases}$$

Примѣръ изомеріи представляютъ также гликоколлъ и гликоламидъ:



Гликоколлъ. Гликоламидъ.

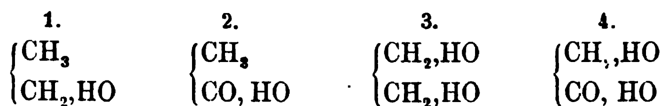
$$C_2H_5NO_2 = \begin{cases} CH_2,NH_2 \\ CO,HO \end{cases} \text{ и } = \begin{cases} CH_2,HO \\ CO,NH_2 \end{cases}$$

Связь углеродныхъ паевъ между собою и распредѣленіе соединенныхъ съ углемъ 2 паевъ водорода и пая кислорода, въ обоихъ этихъ тѣлахъ, одни и тѣже; остатки NH_2 и HO здѣсь также одинаковы, но, при всемъ томъ, вещества различны, вслѣдствіе неодинаковаго распредѣленія этихъ остатковъ относительно отдѣльныхъ паевъ углероднаго ядра: въ первомъ тѣлѣ съ окисленнымъ паемъ угля $(CO)''$ соединенъ остатокъ HO, а во второмъ—остатокъ NH_2.

45. Изомерія и метамерія—различіе веществъ, заключающихъ одинаковое количество тожественныхъ, но различно распредѣленныхъ, элементарныхъ паевъ, находится въ явной зависимости отъ взаимнаго химическаго вліянія (см. § 33) этихъ паевъ другъ на друга. Свойства веществъ ясно указываютъ, что каждый элементъ обнаруживаетъ опредѣленное вліяніе на химическое содержаніе элементовъ, съ нимъ соединенныхъ, и — наоборотъ — самъ подчиняется ихъ вліянію. Въ тѣлахъ, представляющихъ соединеніе элемента съ веществами аналогичными, содержаніе его аналогично. Такъ, водородъ воды и галоидоводородныхъ кислотъ относится къ реагентамъ различно, но во всѣхъ галоидоводородныхъ кислотахъ содержаніе его сходно, хотя не совершенно

одинаково; вмѣстѣ съ тѣмъ, каждый изъ галоидовъ обнаруживаетъ не одинаковыя отношенія къ различнымъ веществамъ, въ своихъ соединеніяхъ водородныхъ, кислородныхъ и пр.

Вліяніе паевъ, соединенныхъ посредственно. Такое взаимное вліяніе соединяющихся элементовъ опредѣляетъ, въ извѣстной степени, химическій характеръ сложнаго вещества, и понятно, что если многоатомный элементарный пай непосредственно соединенъ съ двумя или тремя различными другими элементами, то и здѣсь вліяніе, о которомъ идетъ рѣчь, будетъ имѣть мѣсто. Но съ другой стороны, радикалы и остатки входятъ въ соединеніе подобно элементамъ, и естественно представляется вопросъ—будутъ ли они, подобно элементарнымъ паямъ, и въ какой степени подчиняться этому вліянію? Очевидно, что вопросъ сводится на то, подчиняются ли элементарные паи вліянію другихъ элементарныхъ паевъ, непосредственно не соединенныхъ съ ними, но находящихся въ составѣ той же частицы? Въ самомъ дѣлѣ—сказать, что въ ѣдкомъ кали, характеръ водянаго остатка условливается вліяніемъ пая калія, значитъ сказать, что вліяніе калія распространяется не только на кислородъ, непосредственно съ нимъ соединенный, но и на водородъ, съ которымъ калій связанъ только помощію двуатомнаго кислороднаго пая. Множество фактовъ рѣшаютъ утвердительно этотъ вопросъ о взаимномъ вліяніи паевъ, соединенныхъ не непосредственно, и между углеродными соединеніями, одинъ изъ наиболѣе поучительныхъ примѣровъ представляетъ вліяніе кислорода, соединеннаго съ углеродомъ, на характеръ водорода въ водяномъ остаткѣ, соединенномъ съ тѣмъ же углеродомъ. Напримѣръ, два углеродные пая $\left\{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right.$, соединенные между собою, могутъ давать, между прочимъ, слѣдующія соединенія съ водородомъ, кислородомъ и водянымъ остаткомъ:

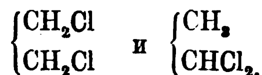


1. $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2,HO\end{matrix}\right.$ 2. $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO,HO\end{matrix}\right.$ 3. $\left\{\begin{matrix}CH_2,HO\\CH_2,HO\end{matrix}\right.$ 4. $\left\{\begin{matrix}CH_2,HO\\CO,HO\end{matrix}\right.$

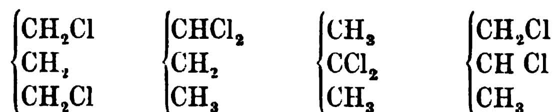
Содержаніе водорода водянаго остатка, въ 1-мъ тѣлѣ (этильномъ алкоголѣ) и 2-мъ (уксусной кислотѣ) — различно: въ первомъ онъ замѣщается щелочными металлами, только при дѣйствіи самаго металла, во второмъ — и при дѣйствіи окисла. Въ 3-мъ тѣлѣ (этиленгликолѣ), водородъ водяныхъ остатковъ содержится также, какъ и въ этильномъ алкоголѣ; точно также содержится

водородъ одного водянаго остатка въ 4-мъ веществѣ (гликоловой кислотѣ), но водородъ другого водянаго остатка относится, въ послѣднемъ случаѣ, къ реагентамъ подобно водороду водянаго остатка въ кислотѣ уксусной.

Дальнѣйшія слѣдствія изложенныхъ понятій объ изомеріи. 46. Изомерія и метамерія получаютъ такимъ образомъ естественное объясненіе, и становится возможнымъ, до нѣкоторой степени, руководясь изложенными соображеніями, судить á priori о числѣ изомеровъ и метамеровъ, отвѣчающихъ извѣстной эмпирической формулѣ, а также—и о большемъ или меньшемъ различіи свойствъ ихъ. Очевидно, что изомеровъ должно быть больше для формулъ болѣе сложныхъ. Напримѣръ, $C_2H_4Cl_2$ представляетъ два случая изомеріи:

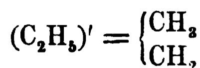


а для его гомолога $C_3H_6Cl_2$, можно ожидать существованія четырехъ изомеровъ:

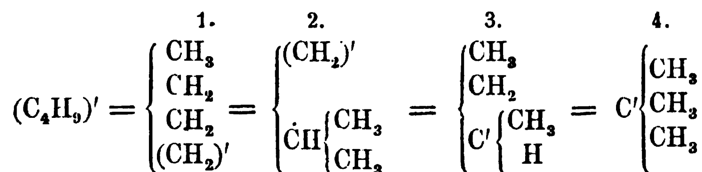


Вмѣстѣ съ тѣмъ ясно, что химическое строеніе перваго и третьяго изъ приведенныхъ четырехъ изомеровъ болѣе различается, чѣмъ, напримѣръ, химическое строеніе перваго и четвертаго.

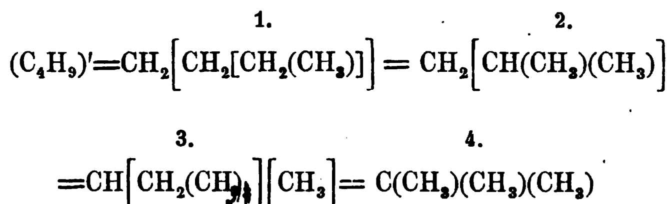
Далѣе, напримѣръ, видно, что винный алкоголь $C_2H_5(HO)$ не долженъ имѣть изомеровъ: для его радикала—этила $(C_2H_5)'$, возможенъ лишь одинъ случай химическаго строенія:



Между тѣмъ, для ближайшаго гомолога — радикала пропила (C_3H_7), мыслимы, какъ было сказано выше (см. § 44), два случая химическаго строенія, а для болѣе сложнаго гомолога $(C_4H_9)'$, возможны четыре случая, которые могутъ быть выражены формулами:



или формулами:



$$1.\ (C_4H_9)'=CH_2\left[CH_2[CH_2(CH_3)]\right]=2.\ CH_2\left[CH(CH_3)(CH_3)\right]$$

$$3.\ =CH\left[CH_2(CH_3)\right]\left[CH_3\right]=4.\ C(CH_3)(CH_3)(CH_3)$$

Во всѣхъ этихъ случаяхъ, всѣ паи углерода непосредственно соединены между собою, а распредѣленіе паевъ водорода, между паями углерода, болѣе или менѣе различно [1].—A priori, слѣдовательно, можно ожидать существованія двухъ изомерныхъ пропильныхъ и четырехъ бутильныхъ алкоголей.

Опыту предстоитъ показать дѣйствительно ли возможны всѣ изомеры, предсказываемые теоріею, и какое именно измѣненіе свойствъ соотвѣтствуетъ извѣстному измѣненію химическаго строенія.—Легко быть можетъ, что нѣкоторые изъ изомеровъ на дѣлѣ не существуютъ,—что соотвѣтствующее имъ распредѣленіе паевъ не представляетъ случая прочнаго равновѣсія, и потому, при условіяхъ, которыя должны были бы произвести ихъ, будутъ пополучаться, вслѣдствіе перемѣщенія паевъ, другія близкія къ нимъ тѣла.

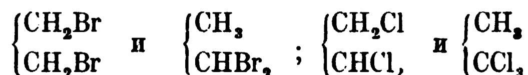
47. Съ другой стороны, еще нельзя утверждать, что высказанный выше принципъ вполнѣ достаточенъ для объясненія всѣхъ случаевъ изомеріи. Существуютъ тѣла, составъ которыхъ дѣлаетъ различіе химическаго строенія невозможнымъ, а между тѣмъ нѣкоторыя наблюденія заставляютъ принимать и здѣсь существованіе изомеровъ. Наблюденія эти, впрочемъ, еще недостаточны, и факты сюда относящіеся не могутъ быть признаны совершенно достовѣрными.

---

[1]) Во многихъ случаяхъ, формулы химическаго строенія теоретически возможныхъ изомеровъ, всего легче найти, если предположить, что сложная группа происходитъ чрезъ различныя замѣщенія водорода простѣйшими радикалами въ соотвѣтствующей частицѣ, содержащей одинъ пай углерода. Напримѣръ, второй рядъ формулъ представляетъ бутилъ, именно, какъ продуктъ замѣщенія водорода въ мэтилѣ (CH_3) мэтиломъ же, неизмѣненнымъ или такимъ, котораго водородъ въ свой чередъ подвергся замѣщенію тѣмъ же мэтиломъ.

Знакъ ' въ первомъ ряду приведенныхъ формулъ указываетъ, которому изъ паевъ C принадлежитъ свободная единица сродства въ радикалѣ.

Такъ, напримѣръ, нѣкоторыя наблюденія позволяютъ подозрѣвать для каждой изъ двухъ формулъ $C_2H_4Br_2$ и $C_2H_3Cl_3$ существованіе трехъ изомеровъ, тогда какъ для нихъ, по теоріи, возможны только два различныхъ случая



$$\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} \text{ и } \begin{cases}CH_3\\CHBr_2\end{cases} ; \begin{cases}CH_2Cl\\CHCl_2\end{cases} \text{ и } \begin{cases}CH_3\\CCl_3\end{cases}$$

Для объясненія подобныхъ случаевъ изомеріи, если достовѣрность ихъ подтвердится, придется принять, что дѣйствіе четырехъ единицъ сродства, принадлежащаго углеродному паю, можетъ быть различно; тогда можно будетъ говорить вообще о различіи единицъ сродства многоатомныхъ паевъ. Изомерія $C_2H_4Br_2$ а также и $C_2H_3Cl_3$ зависѣла бы, такимъ образомъ, отъ того, что извѣстные паи хлора или брома въ одномъ случаѣ сдерживаются однѣми, а въ другихъ случаяхъ иными единицами сродства углерода. Наконецъ, еще далеко не уясненъ вопросъ о той изомеріи, которая выражается главнымъ образомъ въ различіи оптическихъ свойствъ веществъ (въ круговой поляризаціи), и о томъ объясняется ли этотъ рядъ явленій изомеріею химическою — различіемъ химическаго строенія, или это будетъ особый родъ изомеріи, который могъ бы получить названіе **физической изомеріи**.

47 а. Если будетъ доказано различіе единицъ сродства у многоатомныхъ паевъ, то останется еще отвѣтить опытомъ на вопросъ, какова природа этого различія, постоянно ли и неизмѣнно это различіе, или оно временно и измѣнчиво, и проявляется только при извѣстныхъ условіяхъ.

Дѣйствительное значеніе теоретическихъ понятій въ химіи. 48. Здѣсь оканчиваются тѣ обобщенія, которыми обладаетъ новѣйшая химія, и которыя составляютъ теоретическую часть ея. Чтобы избѣгнуть ошибокъ и увлеченій, необходимо уяснить истинное значеніе этихъ теоретическихъ понятій. Теоріей въ томъ смыслѣ, какъ, напр., теорія свѣта, химія не обладаетъ: она далека еще отъ того совершенства, которое изъ одного ипотетическаго положенія позволяетъ, путемъ математическаго анализа, выводить, какъ необходимыя слѣдствія, всѣ факты, при которомъ, далѣе, полное согласіе фактовъ съ заключеніями, сдѣланными a priori, возводить почти въ истину первоначальную основную ипотезу. Всѣ такъ называемыя теоріи въ химіи суть только обобщенія извѣстнаго круга фактическихъ знаній. Таково и понятіе объ атомности; но, развившись позднѣе другихъ воззрѣній и осно-

вавшись на большей суммѣ знаній, оно обнимаетъ и область фактовъ болѣе обширную.

Относительная ограниченность теоретическихъ понятій въ химіи видна уже изъ того, что они относятся только къ извѣстнымъ, такъ называемымъ химическимъ, свойствамъ матеріи, почти не касаясь другихъ сторонъ ея проявленій, между тѣмъ какъ всѣ частныя свойства вещества, несомнѣнно, находятся во взаимной причинной связи—всѣ вытекаютъ изъ условливаемыхъ ея сущностью основныхъ свойствъ, познать которыя съ разныхъ сторонъ стремятся различныя отрасли естествознанія. Свойства каждаго сложнаго вещества, безъ сомнѣнія, условливаются и способомъ его происхожденія, и всѣми свойствами каждой составной части, но эта общность зависимости пока еще недоступна, и наука, изслѣдующая лишь первые ея случаи, принуждена принимать извѣстное понятіе, извѣстное обобщеніе, какъ руководительную нить. Придерживаясь за эту нить, она идетъ до тѣхъ поръ, пока развитіе фактическихъ знаній позволитъ новому понятію обхватить большій прежняго кругъ явленій, и создастъ новаго путеводителя. Въ этомъ смыслѣ беретъ химія понятіе объ атомности съ его слѣдствіями, и, вмѣсто обширнаго, но еще недостижимаго закона, говорящаго, что натура сложнаго вещества опредѣляется натурой, количествомъ и взаимнымъ отношеніемъ составныхъ частей, можетъ поставить слѣдующее правило: химическая натура сложнаго вещества опредѣляется натурой и количествомъ составныхъ частей и химическимъ строеніемъ его частицы.

Правило это недостаточно широко, но за то повѣрка его лежитъ въ предѣлахъ опыта, а дальнѣйшее развитіе фактическихъ знаній укажетъ въ какихъ предѣлахъ, и на сколько, оно справедливо и полезно.

Фактическая связь между химизмомъ, теплотою, свѣтомъ и другими проявленіями дѣятельности матеріи—очевидна: что свѣтъ есть движеніе, это — ипотеза, доросшая нынѣ почти до степени непреложной истины, что теплота — движеніе, это сдѣлалось болѣе чѣмъ вѣроятно съ тѣхъ поръ, какъ возникла механическая теорія тепла, и можетъ быть не ошибется тотъ, кто назоветъ движеніемъ всѣ явленія химизма. Если наступитъ время, которое уяснитъ причинную связь между всѣми видами этого движенія, то явленія химизма получатъ свою механическую теорію, — теорію въ полномъ смыслѣ слова и, занявъ свое мѣсто въ наукѣ,

какъ опредѣленная часть стройнаго цѣлаго, теорія эта, наравнѣ съ другими частями — теоріями другаго рода движеній, подчинится математическому анализу.

Недостаточность нынѣшнихъ теоретическихъ воззрѣній. 49. Есть не мало примѣровъ, что слишкомъ одностороннее приложеніе извѣстныхъ воззрѣній — упрямое желаніе сохранить ихъ — мѣшало развитію науки. Для этого развитія, безъ сомнѣнія, всего полезнѣе, когда теоретическимъ понятіямъ не прилагаютъ значенія болѣе обширнаго, чѣмъ то, которое на самомъ дѣлѣ принадлежитъ имъ. Полезно и даже необходимо поэтому, отдавая должную справедливость извѣстнымъ обобщеніямъ и руководясь ими, въ то же время не упускать изъ вида ихъ недостаточности. — При настоящемъ развитіи фактической части химіи, не трудно указать на примѣры такой недостаточности теоретическихъ воззрѣній, изложенныхъ въ предыдущемъ.

Понятіе о химическомъ строеніи вытекаетъ прямо изъ понятія объ атомности, а это послѣднее основывается на понятіи о химической частицѣ, съ которымъ тѣсно связанъ законъ объемности. Между тѣмъ, въ каждомъ изъ этихъ обобщеній, есть свои слабыя стороны, — для каждаго найдутся случаи, составляющіе еще необъяснимыя исключенія. Такъ, напримѣръ, непредѣльнаго углеводорода CH_2, соотвѣтствующаго окиси углерода (CO) неизвѣстно; неизвѣстны также тѣла $CHOCl$ и CH_2O, отвѣчающія хлорокиси углерода $COCl_2$ и пр. По всѣмъ опытамъ, до сихъ поръ сдѣланнымъ, самая возможность ихъ существованія подлежитъ сильному сомнѣнію, а ихъ составъ, казалось-бы, долженъ вполнѣ отвѣчать четырехатомности углероднаго пая. — Далѣе, напримѣръ, хлоръ, бромъ, іодъ, въ огромномъ большинствѣ своихъ соединеній, являются одноатомными, подобно водороду, но хлоръ съ іодомъ могутъ соединяться не только въ пропорціи JCl, но и въ пропорціи JCl_3. Нечетноатомный азотъ можетъ образовать съ кислородомъ соединеніе NO (окись азота). Нѣкоторыя вещества (нашатырь, ціанистый аммоній и пр.) занимаютъ, въ газообразномъ состояніи, не два, а четыре объема. Аномалію эту объясняютъ тѣмъ, что, при возвышенной температурѣ, частица распадается на двѣ, а, при охлажденіи, двѣ частицы снова соединяются, образуя первоначальное тѣло. — Въ самомъ дѣлѣ, такое распаденіе, для нѣкоторыхъ веществъ, фактически доказано, но для другихъ оно, по нѣкоторымъ опытамъ, является болѣе чѣмъ сомнительнымъ.

Число подобныхъ примѣровъ легко можетъ быть размножено, но и сказаннаго здѣсь, кажется, достаточно для того, чтобы предостеречь отъ слѣпого довѣрія къ нынѣшнимъ теоріямъ въ химіи, за предѣлами тѣхъ фактовъ, изъ которыхъ онѣ выведены. Довѣріе это было-бы на столько же опасно, насколько неблагоразумно полное отрицаніе теорій. Руководясь ими неосторожно, можно попасть на ложный путь, но безъ нихъ приходится ощупью отыскивать дорогу!

ОЧЕРКЪ РАЗВИТІЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХЪ ВОЗЗРѢНІЙ.

Дуализмъ. 50. Уже было замѣчено (см. § 7), что развитіе органической химіи началось тогда, когда химія минеральныхъ веществъ сложилась въ научную форму и успѣла выработать свои теоретическія воззрѣнія. Факты, принадлежавшіе минеральной химіи, естественно приводили къ бинарному или дуалистическому взгляду на составъ сложныхъ тѣлъ: неразлагаемыя вещества — элементы соединяются между собою, происходящія двойныя сложныя соединенія обладаютъ способностью, при взаимномъ дѣйствіи или при дѣйствіи на нихъ элементовъ, образовать болѣе сложныя вещества, заключающія три, четыре элементарныя составныя части и т. д. Основываясь на этомъ, химическія соединенія, по степени ихъ сложности, дѣлили на соединенія 1-го, 2-го, 3-го порядка, и каждое минеральное тѣло разсматривали, какъ заключающее двѣ простыя или сложныя составныя части. Въ послѣднемъ случаѣ, сложное тѣло, представляющее составную часть другаго вещества, болѣе сложнаго, являлось содержащимся (предсуществующимъ, préexistant) въ послѣднемъ. Такимъ образомъ, купоросное масло считалось состоящимъ изъ безводной сѣрной кислоты и воды, селитра—изъ безводной азотной кислоты и окиси калія, что выражалось формулами $SO_3 + HO$, $KO + NO_5$ [1]) и т. д.

Электро-химическая теорія. Въ связи съ дуализмомъ, возникла электро-химическая гипотеза, предложенная впервые Berzelius'омъ и принятая почти всѣми. Опираясь преимущественно на фактъ разложенія нѣкоторыхъ веществъ, гальваническимъ токомъ, на двѣ составныя части, она объясняла и поддерживала дуализмъ.

[1]) $S = 16$, $O = 8$.

*

Ипотеза эта искала причину химическаго соединенія въ электрической полярности атомовъ, — въ электрическомъ притяженіи, и принимала, что въ извѣстныхъ тѣлахъ преобладаетъ электричество положительное, въ другихъ — отрицательное, — что, смотря по взаимному отношенію разнородныхъ электричествъ, принадлежащихъ двумъ соединяющимся тѣламъ, одно изъ этихъ тѣлъ является электро-положительной, другое — электро-отрицательной составной частью. Полагали, что одно и тоже тѣло можетъ быть электро-положительнымъ въ соединеніи съ нѣкоторыми электро-отрицательными тѣлами, и электро-отрицательнымъ въ другихъ соединеніяхъ, образуемыхъ имъ съ веществами болѣе электро-положительными, чѣмъ оно само; согласно этому, тѣло, выдѣляющееся на анодѣ, при электролизѣ одного изъ его соединеній, можетъ выдѣляться на катодѣ, при электролизѣ какого-либо другаго соединенія. Руководясь электро-химической ипотезой, распредѣляли элементы въ такъ называемый электрическій рядъ, гдѣ каждый членъ долженъ былъ являться электро-положительнымъ относительно одного — и электро-отрицательнымъ относительно другаго, рядомъ съ нимъ стоящаго, вещества.

Не смотря на данныя, прямо противорѣчащія электро-химической теоріи, не смотря на остроумныя и весьма справедливыя замѣчанія Laurent'а (въ его Mèthode de Chimie), ясно указавшаго на неточность толкованія нѣкоторыхъ фактовъ, эта теорія долго оспаривала мѣсто у новыхъ воззрѣній, и до сихъ поръ еще не вполнѣ оставлена иными химиками. Что же касается дуализма, то лишь въ новѣйшее время, при развитіи понятія объ атомности, выяснился и опредѣлился тотъ кругъ фактовъ, въ которомъ онъ справедливъ и сдѣлался яснымъ смыслъ предсуществованія одного сложнаго тѣла въ составѣ другаго.

Сложные радикалы. 51. Еще во времена флогистической теоріи, въ 17-мъ и началѣ 18-го столѣтія, являлись воззрѣнія на отличіе состава веществъ органическихъ отъ состава тѣлъ минеральныхъ: Becher выразилъ мысль, что въ первыхъ элементы соединены болѣе сложнымъ, — а во вторыхъ, болѣе простымъ способомъ; Stahl видѣлъ въ тѣлахъ органическихъ преобладаніе началъ водянистаго и горючаго, а въ минеральныхъ — начала землистаго. Химія временъ Lavoisier была по преимуществу химіей кислородныхъ соединеній; эти соединенія разсматривались какъ состоящія изъ кислорода и радикала, подъ именемъ котораго разумѣлась вообще составная часть, соединенная съ кислородомъ. На-

зывая, напримѣръ, углеродъ радикаломъ угольной кислоты, Lavoisier обозначалъ названіемъ радикаловъ яблочнаго, щавелеваго — ту часть, которая въ кислотахъ этого имени находится въ соединеніи съ кислородомъ. При этомъ Lavoisier замѣтилъ, что радикалы сложныхъ веществъ минеральнаго царства почти всѣ просты, а радикалы тѣлъ органическихъ обыкновенно состоятъ изъ угля и водорода, или—угля, водорода и азота. Berzelius принялъ и развилъ мысль Lavoisier о сложныхъ радикалахъ. Приписывая имъ тоже значеніе въ тѣлахъ органическихъ, какое элементы имѣютъ въ минеральныхъ соединеніяхъ, онъ руководился мыслью, что знанія, относящіяся къ составу минеральныхъ веществъ, могутъ привести къ уясненію состава тѣлъ органическихъ. Berzelius принималъ сначала, что органическія вещества, въ противоположность минеральнымъ могутъ состоять изъ трехъ и болѣе элементарныхъ составныхъ частей прямо, не дуалистически, соединенныхъ между собою, — что подобный составъ можетъ принадлежать и сложнымъ радикаламъ, но, позже, появленіе нѣкоторыхъ фактовъ, противорѣчащихъ электро-химическому воззрѣнію, заставило его отказаться отъ этого взгляда и принять, что радикаломъ не можетъ считаться тѣло, содержащее кислородъ. Другіе химики старались, между тѣмъ, тоже подвести органическія вещества подъ взгляды дуалистическіе. Gay-Lussac и Dumas принимали нѣкоторыя группы органическихъ тѣлъ за соединенія болѣе простаго органическаго вещества съ сложными минеральными веществами. Изъ этихъ воззрѣній сложилась такъ называемая этеринная теорія, относившаяся преимущественно къ винному алкоголю и его производнымъ. Алкоголь этотъ, его эфиръ, хлористый этилъ разсматривались, какъ соединеніе этерина (нынѣшняго этилена) съ водою, соляной кислотой и проч. Съ этой точки зрѣнія, этеринъ уподоблялся амміаку, хлористый этилъ — нашатырю и проч.

Liebig, опредѣлившій органическую химію, какъ химію сложныхъ радикаловъ, считалъ возможнымъ существованіе радикаловъ, содержащихъ кислородъ, и разсматривалъ группы веществъ, близкихъ по происхожденію, какъ двойныя соединенія одного и того же радикала съ различными, преимущественно—элементарными, тѣлами. Такъ, напримѣръ, бензойныя соединенія были для него соединеніями бензоила — радикала, содержащаго кислородъ— съ кислородомъ, хлоромъ, сѣрою. Для производныхъ виннаго алкоголя принимался, какъ и нынѣ, безкислородный радикалъ этилъ.

Къ этимъ послѣднимъ воззрѣніямъ примкнулъ вскорѣ Dumas, сдавшійся на личныя убѣжденія Liebig'a, и радикальная теорія сдѣлалась господствующею. Радикалы, въ смыслѣ этой теоріи были веществами дѣйствительно существующими, чѣмъ-то въ родѣ сложныхъ элементовъ. Неизвѣстность большей части изъ нихъ въ отдѣльномъ состояніи объясняли тѣмъ, что химія не съумѣла еще ихъ выдѣлить. Въ свободныхъ радикалахъ надѣялись найти способность соединяться, какъ въ элементахъ, и эту мысль дѣйствительно подтверждали существованіе и свойства нѣкоторыхъ тѣлъ, напримѣръ — ціана, открытаго Gay-Lussac'омъ еще въ началѣ развитія радикальной теоріи, и приближающагося, по нѣкоторымъ химическимъ отношеніямъ, къ галоидамъ. Готовыя понятія объ электро-химизмѣ, при этомъ, цѣликомъ были перенесены изъ минеральной химіи, приложены, вмѣстѣ съ теоріей сложныхъ радикаловъ, къ тѣламъ органическимъ, и долго мѣшали развитію новыхъ взглядовъ, возбуждая ожесточенныя пренія.

52. Между тѣмъ, какъ теорія сложныхъ радикаловъ, съ неразлучной въ то время спутницей ея — электро-химической ипотезой, считала въ числѣ своихъ приверженцевъ лучшихъ представителей науки, уже накоплялись факты, вскорѣ послужившіе основаніемъ новыхъ воззрѣній. Открытіемъ этихъ фактовъ химія обязана преимущественно французскимъ ученымъ: еще Gay-Lussac замѣтилъ, что хлоръ, дѣйствуя на воскъ, замѣщаетъ въ немъ водородъ объемъ за объемъ, а потомъ Dumas, Laurent, Regnault, Malagutti и другіе указали существованіе цѣлыхъ рядовъ такихъ продуктовъ замѣщенія (металепсіи). Обращая вниманіе исключительно на составъ тѣлъ, подвергающихся замѣщенію, и составъ ихъ замѣщенныхъ производныхъ, Dumas формулировалъ нѣсколько эмпирическихъ законовъ, относящихся къ металепсіи, а Laurent обратилъ вниманіе на самыя свойства замѣщенныхъ веществъ, и развилъ свою теорію замѣщенія, противорѣчившую электрохимическимъ понятіямъ, по которымъ водородъ и хлоръ считались веществами почти противоположными одно другому. По мнѣнію Laurent'a, хлоръ, замѣщая водородъ пай за пай, становится на его мѣсто, и принимаетъ на себя роль водорода, вслѣдствіе чего химическія свойства первоначальнаго вещества, и его замѣщенныхъ продуктовъ, остаются аналогичными. Когда Berzelius напалъ на эти новыя воззрѣнія, то Dumas, сначала, заявилъ предъ лицемъ парижской Академіи, что онъ далекъ отъ принятія мнѣній Laurent'a, и указалъ на различіе этихъ мнѣній отъ его

собственныхъ; вскорѣ однакоже, открытіе трихлороуксусной кислоты, сдѣланное самимъ Dumas, и множество фактовъ, добытыхъ другими французскими химиками, привели его къ принятію многихъ взглядовъ Laurent'a, и къ болѣе обширному развитію понятій о замѣщеніи,—къ такъ называемой теоріи типовъ.

Теорія типовъ Dumas. Dumas явился, при этомъ, рѣшительнымъ противникомъ электро-химическихъ понятій: онъ выразилъ мысль, что не столько натура сложнаго вещества, сколько расположеніе въ немъ атомовъ—одинаковость типа—условливаетъ химическія свойства. Dumas раздѣлилъ типы на химическіе и механическіе. Къ первымъ причислялъ онъ вещества, которыя при одинаковомъ числѣ атомовъ, ихъ составляющихъ, обнаруживаютъ аналогію химическихъ свойствъ, къ механическимъ типамъ—вещества съ различными химическими свойствами, но одинаковымъ числомъ атомовъ въ составѣ. Такъ, уксусная и хлороуксусная кислоты причислялись къ одному химическому типу, между тѣмъ какъ уксусная кислота и винный (этильный) алкоголь представляли тѣла одинаковаго механическаго типа.

Теорія ядеръ. Laurent, съ своей стороны, преслѣдуя мысль о замѣщеніи, предложилъ такъ называемую теорію ядеръ (théorie des noyaux), близкую къ теоріи Dumas. Онъ принялъ, что вообще, во всѣхъ органическихъ веществахъ, нѣкоторыя составныя части ближе соединены между собою, чѣмъ остальныя. Эти то, тѣсно связанныя, части онъ называлъ ядромъ, и думалъ, что на ядра могутъ, такъ сказать, накладываться еще новыя вещества, что эти послѣднія могутъ быть удаляемы и присоединяемы, между тѣмъ какъ самое ядро способно измѣняться лишь чрезъ замѣщеніе. Удаленіе изъ ядра атомовъ ведетъ къ совершенному разрушенію его, измѣненію вещества. Теорія эта не пріобрѣла большого значенія въ наукѣ.

53. Эти новыя различныя воззрѣнія, совершенно несовмѣстныя со взглядами электро-химическими, вызвали ожесточенные споры, доходившіе иногда до личныхъ оскорбленій: Berzelius говорилъ даже о плохомъ состояніи мозга Laurent'a. Самые результаты работъ послѣдняго встрѣчались съ сомнѣніемъ. Позже, напоминая объ этомъ времени (въ Méthode de Chimie), Laurent говоритъ, что готовъ простить дуализму оскорбленія, но никогда не проститъ ему невѣрія. Споры, насмѣшки не остановили развитія новыхъ взглядовъ, но отчасти помѣшали вдаваться въ крайности: такъ Dumas, принявшій было и возможность замѣ-

щенія углерода, скоро отказался отъ такого мнѣнія. Число фактовъ замѣщенія, между тѣмъ, прибывало, и аналогія химической роли водорода и хлора, въ продуктахъ металепсіи, становилась все очевиднѣе. Послѣдователи радикальной теоріи поневолѣ должны были уступить, по крайней мѣрѣ—до извѣстной степени. Чтобы сохранить дуализмъ и электро-химическую теорію, Berzelius предлагалъ, одну за другою, новыя раціональныя формулы, основанныя на чистыхъ ипотезахъ — такъ, что наконецъ Liebig заявилъ о своемъ несогласіи съ нимъ. По справедливому замѣчанію Liebig'а, законы, выработанные неорганической химіей, должны быть прилагаемы въ органической безъ натяжекъ и лишь тамъ, гдѣ они дѣйствительно ведутъ къ уясненію фактовъ; но гдѣ законы эти затемняютъ смыслъ явленія, тамъ полезно отдать предпочтеніе новымъ законамъ, выведеннымъ въ области самой органической химіи.

Парныя соединенія. Во время этихъ споровъ, стремленіе къ сохраненію дуализма породило новое понятіе: предположено было, что извѣстныя вещества, одаренныя характеристическими химическими свойствами, преимущественно—вещества неорганическія, могутъ соединяться съ различными органическими тѣлами, не имѣющими рѣзкаго химическаго характера, что при этомъ первыя сохраняютъ свои главныя свойства. Напримѣръ, было принято, что амміакъ, соединяясь съ органическими веществами образуетъ щелочи, что сѣрная, щавелевая кислоты даютъ подобнымъ же образомъ, кислоты. Органическія вещества, то дѣйствительно существующія, то ипотетическія, предполагавшіяся соединенными съ амміакомъ или кислотою и т. п., получили названіе парныхъ веществъ (Paarling), а соединенія, разсматриваемыя какъ состоящія изъ такихъ двухъ составныхъ частей, названы были парными соединеніями (Gepaarte Verbindungen). Страннѣе всего, что взглядъ этотъ, защищавшійся преимущественно Berzelius'омъ, помирилъ сторонниковъ дуализма съ замѣщеніями. и возможность замѣщенія въ парныхъ тѣлахъ (Paarling) вскорѣ всѣми была допущена.

Теорія остатковъ. 54. Между тѣмъ, знакомство съ явленіями замѣщенія и понятія о нихъ расширялись все болѣе и болѣе. Dumas указалъ, что элементы въ тѣлахъ органическихъ могутъ быть замѣщаемы не только другими элементами, но и сложными группами, которыя, въ этихъ случаяхъ, могутъ быть сравниваемы съ элементами и, по справедливости, названы сложными радика-

лами, а Gerhardt изложилъ свой особый взглядъ на подобные случаи замѣщенія. Онъ выразилъ мысль, что, при усложненіи тѣлъ замѣщеніемъ, простые паи замѣщаются, не веществами сложными, способными существовать отдѣльно, а скорѣе — ихъ остатками,—что, при взаимнодѣйствіи двухъ тѣлъ, обыкновенно выдѣляются изъ обоихъ, соединяясь между собою, извѣстныя простыя составныя части, а сложные остатки обоихъ дѣйствующихъ веществъ также соединяются взаимно. Такія реакціи Gerhardt назвалъ замѣщеніемъ остатками (substitution par résidus), а самое воззрѣніе получило названіе теоріи или закона остатковъ (théorie или loi des résidus). Эти взгляды послужили основаніемъ новыхъ понятій о радикалахъ.

Начало понятія о химической частицѣ. Вскорѣ потомъ, Gerhardt и Laurent явились проповѣдниками новыхъ понятій о тѣхъ количествахъ тѣлъ, которыя естественно могутъ быть сравниваемы между собою. Разсматривая соединенія органическія со стороны реакцій (Laurent) и объема въ газообразномъ состояніи (Gerhardt), эти химики пришли къ различенію понятій о химической частицѣ, паѣ, эквивалентѣ, — къ законамъ объемности и четности. Основываясь на этихъ законахъ, Laurent и Gerhardt измѣнили формулы множества веществъ, и позднѣйшія изслѣдованія, въ большинствѣ случаевъ, подтвердили эти измѣненія. На томъ же основаніи, Gerhardt предложилъ измѣнить величину паевъ нѣкоторыхъ элементовъ ($C = 12$, вмѣсто $C = 6$; $O = 16$, вмѣсто $O=8$ и проч.) и ввелъ двуобъемныя формулы, вмѣсто четырехобъемныхъ. Эти новые паи, встрѣтившіе сначала, особенно со стороны Berzelius'а, упорныя противорѣчія, сдѣлались нынѣ господствующими.

Унитарная система или теорія. 55. Спустя нѣсколько времени, эти воззрѣнія породили унитарную систему (système unitaire) развитую Gerhardt'омъ сначала въ его извѣстномъ Introduction, и приложенную потомъ вполнѣ въ его классическомъ Traité de chimie organique. Главнѣйшія и существенныя черты новой теоріи, по всей справедливости заслуживающей названіе частичной, заключались въ полномъ, послѣдовательномъ приложеніи ученія о химической частицѣ и новаго понятія (см. § 54) о радикалахъ. То и другое, какъ видно изъ всего предыдущаго, почти вполнѣ удержано и новѣйшими воззрѣніями. Менѣе существенными для этихъ воззрѣній были стремленіе Gerhardt'а понимать всѣ виды реакцій, какъ двойное разложеніе, названное имъ réaction type и взглядъ Gerhardt'а на значеніе раціональныхъ формулъ.

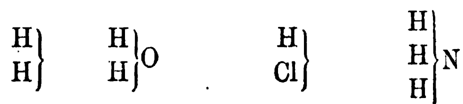
Унитарная теорія дѣлала приложеніе множества прежнихъ дуалистическихъ взглядовъ прямо невозможнымъ. Выражая, напримѣръ, азотную кислоту, ѣдкое кали и воду частичными формулами NHO_3, KHO и H_2O, она очевидно отрицала, принимавшееся дуалистами, содержаніе воды въ обоихъ первыхъ веществахъ.

Новое понятіе о радикалахъ сдѣлало ненужнымъ существованіе ихъ въ отдѣльномъ видѣ. Радикалы прежней теоріи были вещества, дающія съ другими тѣлами ряды соединеній, подобные ряду соединеній какого нибудь элемента; по новому понятію, радикалы суть такія группы, которыя, встрѣчаясь въ составѣ различныхъ сложныхъ тѣлъ, имѣютъ способность переноситься, извѣстными реакціями, изъ одного тѣла въ другое, и могутъ быть разсматриваемы, при этомъ, какъ замѣщающія извѣстные элементарные паи. Въ новѣйшее время это понятіе о радикалахъ расширилось еще болѣе, и названіе радикала стало относиться къ каждому (преимущественно углеродистому) остатку какой бы то ни было частицы

Что касается до воззрѣній Gerhardt'a на двойное разложеніе и на раціональныя формулы, то развитіе новѣйшихъ понятій о предѣльности и химическомъ строеніи показало, что они справедливы лишь до извѣстной степени.

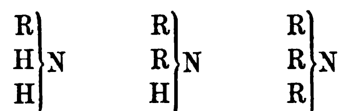
Типическія формулы. 56. Вмѣстѣ съ развитіемъ понятій о замѣщеніи и съ измѣненіемъ понятія о радикалахъ, сдѣлалось возможнымъ разсматривать сложныя вещества, какъ происходящія чрезъ замѣщеніе изъ болѣе простыхъ тѣлъ. Взглядъ этотъ привелъ къ сліянію химическихъ типовъ Dumas съ измѣненной теоріей радикаловъ. Gerhardt и Williamson начали относить почти всѣ тѣла къ простѣйшимъ неорганическимъ соединеніямъ, какъ типамъ, изъ которыхъ происходятъ болѣе сложныя вещества, чрезъ замѣщеніе элементарныхъ паевъ радикалами.

Воззрѣнія эти, при дальнѣйшей ихъ разработкѣ, привели послѣдователей унитарной теоріи къ выраженію состава веществъ такъ называемыми типическими формулами, и унитарная теорія, принявъ эти формулы, сдѣлалась извѣстной подъ названіемъ теоріи типовъ Gerhardt'a. Для выраженія состава тѣлъ типическими формулами, Gerhardt принялъ за типы четыре тѣла, взятыя въ частичныхъ количествахъ: водородъ, воду, хлороводородъ и амміакъ —



$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Развитію новой типической теоріи особенно содѣйствовали открытія Würtz'а и Hofmann'а, относящіяся къ сложнымъ или замѣщеннымъ амміакамъ. Вещества эти, сходныя съ амміакомъ по свойствамъ, но содержащія углеродъ, могутъ быть разсматриваемы какъ амміакъ, въ которомъ углеродные радикалы стали на мѣсто водорода. Если одноатомный радикалъ обозначить черезъ R, то его сложные амміаки (амины) будутъ:



Изслѣдованія Williamson'а надъ способами образованія эфировъ, поведшія къ принятію для нихъ частичныхъ (удвоенныхъ, въ сравненіи съ прежними) формулъ, и открытіе Gerhardt'омъ ангидридовъ одноосновныхъ кислотъ также много помогли распространенію и утвержденію новыхъ взглядовъ.

Необходимо замѣтить, однако-же, что понятіе о типахъ, какъ ни тѣсно слилось оно съ унитарной системой, не представляетъ ея неотъемлемой, существенной принадлежности, и не обладаетъ тѣмъ значеніемъ для нея, какое имѣетъ понятіе о химической частицѣ.

Понятія о химической конституціи. 57. Berzelius, его послѣдователи и, вообще, сторонники теоріи сложныхъ радикаловъ, употребляя раціональныя формулы, говорили, что выражаютъ ими химическую конституцію веществъ. Формулами своими они желали обозначать присутствіе (предсуществованіе, Praeexistenz) извѣстныхъ сложныхъ веществъ, въ составѣ болѣе сложныхъ тѣлъ (см. § 50), такъ что первыя являлись составными частями вторыхъ. Прежняя формула азотной кислоты NO_5+HO (гдѣ $O=8$) выражала, что въ этой кислотѣ водородъ съ частью кислорода находится соединеннымъ, въ видѣ воды—что здѣсь, по выраженію нѣмецкихъ химиковъ, находится Wasser als Solches. Ближайшаго опредѣленія понятія о конституціи не существовало, но дуалисты, принимая атомистическую теорію Higgins'а и Dalton'а, объясняли существованіе опредѣленныхъ пропорцій въ соединеніяхъ тѣмъ, что вѣсъ недѣлимыхъ частицъ (атомовъ) одного элемента, къ вѣсу атомовъ другаго элемента, находится именно въ томъ отношеніи, въ которомъ эти элементы, въ простѣйшемъ случаѣ, соединяются между собою. Такъ какъ атомы естественно

могутъ, при соединеніи, только прилагаться одинъ къ другому въ пропорціяхъ: 1:1, 1:2, 1:3, 2:3, 2:5 и проч., то необходимость опредѣленныхъ пропорцій соединенія и закона простыхъ множителей—очевидна. Слѣдуя этому взгляду, принимали, что, напримѣръ, въ водѣ существуетъ опредѣленное качественное и количественное отношеніе между атомами водорода и кислорода, и что отношеніе это сохраняется тамъ, гдѣ вода является составною частью другаго тѣла.

Такимъ образомъ, казалось, конституція обозначала расположеніе атомовъ. Въ этомъ смыслѣ понималъ конституцію Gerhardt, сказавшій въ своемъ Traité: «la constitution moléculaire c'est-à-dire le veritable arrangement des atomes». Послѣдователи его заговорили, далѣе, о конституціи въ смыслѣ расположенія атомовъ въ пространствѣ.

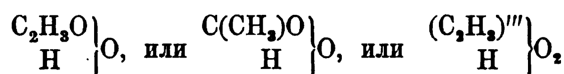
Взглядъ унитаристовъ на значеніе раціональныхъ формулъ. 58. Развивая унитарную теорію, Gerhardt выразилъ новый взглядъ на значеніе раціональныхъ формулъ. Взглядъ этотъ, принятый всѣми послѣдователями Gerhardt'a, принимаемый, повидимому, еще и нынѣ многими, не можетъ быть названъ вполнѣ состоятельнымъ, но, освободивъ въ то время науку отъ старыхъ укоренившихся предубѣжденій, онъ помогъ обобщить многое теоретически и на дѣлѣ.

Понимая значеніе конституціи такъ, какъ сказано выше, Gerhardt отрицалъ возможность судить о ней по химическимъ свойствамъ веществъ. Онъ высказалъ мнѣніе, что химическія явленія начинаются лишь тогда, когда вещество измѣняется, т. е. перестаетъ существовать, — что химическіе признаки даютъ, такимъ образомъ, возможность знать только, какъ онъ выразился, прошедшее и будущее вещества. Въ самомъ дѣлѣ, съ перваго взгляда, кажется естественнымъ, что знакомство съ внутреннимъ состояніемъ существующаго тѣла скорѣе можетъ быть достигнуто физическими изысканіями, берущими его in statu quo, а не изученіемъ химическихъ превращеній. Далѣе, Gerhardt указалъ на случаи образованія одного и того же вещества, различными реакціями, изъ различныхъ веществъ, какъ примѣръ того, какъ шатки должны быть заключенія о конституціи, основанныя на способѣ происхожденія тѣла [1]).

---

[1]) Такіе факты, какъ это будетъ подробнѣе показано ниже, находятся въ полномъ согласіи съ принципомъ химическаго строенія. Они именно подкрѣп-

Всѣ подобныя соображенія привели Gerhardt'а къ заключенію, что раціональныя формулы могутъ выражать не расположеніе атомовъ, а только извѣстныя аналогіи веществъ, взаимныя отношенія ихъ, и нѣкоторыя превращенія, къ которымъ тѣла способны. Понимая именно такимъ образомъ смыслъ раціональныхъ формулъ, Gerhardt и послѣдователи его въ правѣ были думать, что для одного и того же тѣла можно употреблять нѣсколько раціональныхъ формулъ потому, что одною формулою, понимаемою въ этомъ смыслѣ, нельзя выразить всѣ аналогіи извѣстнаго вещества — всѣ его отношенія и превращенія. По этимъ понятіямъ, напримѣръ, для уксусной кислоты, съ одинаковымъ правомъ можно употреблять формулы:

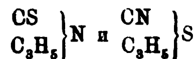


$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O,\ \text{или}\ \left.\begin{matrix}C(CH_3)O\\H\end{matrix}\right\}O,\ \text{или}\ \left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Первая изъ нихъ выражаетъ большинство реакцій уксусной кислоты—способность замѣщенія въ ней одного пая водорода, и всѣ тѣ реакціи, въ которыхъ участвуетъ радикалъ C_2H_3O; вторая формула, представляя уксусную кислоту, какъ муравейную $\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$, въ которой не типическій H замѣщенъ радикаломъ CH_3 (мэтиломъ), напоминаетъ отношенія уксусной кислоты къ муравейной и тѣ ея разложенія, при которыхъ происходятъ мэтильныя соединенія; третья формула указываетъ на возможность полученія изъ уксусной кислоты производнаго $C_2H_3Cl_3$, въ которомъ является радикалъ C_2H_3 соединеннымъ съ хлоромъ [1]).

ляютъ этотъ принципъ и, помощью его, могутъ быть предусмотрѣны. Такъ, напр., легко видѣть, что изъ изомерныхъ соединеній $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}$ и $\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}$ чрезъ замѣну хлора водородомъ долженъ произойти одинъ и тотъ же углеводородъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = C_2H_6$.

[1]) Приведенныя формулы уксусной кислоты справедливы также и въ смыслѣ химическаго строенія. Всѣ онѣ—сокращенныя раціональныя формулы и каждая выражаетъ химическую связь между отдѣльными атомами, находящимися въ частицѣ. Но, въ духѣ Gerhardt'а, напримѣръ, можно одному и тому же тѣлу, напр., сѣроціанистому аллилу, дать слѣдующія двѣ формулы (см. Kekulé, Lehrbuch II стр. 272):



$$\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N\ \text{и}\ \left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$$

Значеніе «химической конституціи» по Kolbe. 59. Противникомъ унитарныхъ воззрѣній, жаркимъ защитникомъ и главнымъ представителемъ прежнихъ идей явился Kolbe; но и онъ принужденъ былъ сдѣлать не мало уступокъ — принять многое изъ того, что было, въ унитарной теоріи, дѣйствительнымъ отраженіемъ фактовъ. Нельзя не сознаться, что наука обязана Kolbe сохраненіемъ тѣхъ старыхъ воззрѣній, которыя, очистившись отъ ипотезъ, явились точками прикосновенія между старымъ, берцеліусовскимъ — и новымъ, только-что наступившимъ, періодомъ теоретической химіи.

Въ своемъ Lehrbuch der Chemie, Kolbe далъ, хотя не вполнѣ ясно выраженное, опредѣленіе понятія «химическая конституція». Онъ разумѣетъ подъ нимъ взаимныя химическія отношенія отдѣльныхъ паевъ (die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte), а не расположеніе атомовъ въ пространствѣ.—Считая опредѣленіе конституціи одною изъ главныхъ задачъ химіи, Kolbe, въ то же время, сомнѣвается, чтобы опредѣленіе расположенія атомовъ въ пространствѣ могло когда либо сдѣлаться доступнымъ. Становясь на эту точку зрѣнія, онъ естественно считаетъ невозможнымъ принимать нѣсколько раціональныхъ (выражающихъ конституцію) формулъ для одного тѣла. Очевидно, что, подъ именемъ конституціи, Kolbe разумѣетъ то, что названо выше химическимъ строеніемъ, и, въ этомъ смыслѣ, нельзя не согласиться съ мнѣніемъ его о раціональныхъ формулахъ: химическое отношеніе между элементарными паями не можетъ быть различно въ одномъ и томъ же тѣлѣ. Это отношеніе (химическое строеніе, конституція) опредѣляетъ химическія свойства тѣла, его превращенія и проч. — Возможность судить, по химическимъ свойствамъ тѣлъ, о конституціи въ этомъ смыслѣ, не отрицалъ и Laurent. Наконецъ, самъ Gerhardt, такъ сказать, невольно допускаетъ ее: напримѣръ, стараясь истолковать соединеніе этилена C_2H_4 съ хлоромъ, какъ двойное разложеніе, онъ говоритъ, что, при взаимодѣйствіи этихъ веществъ, образуются C_2H_3Cl и HCl, которые и остаются соединенными, а такой взглядъ (по принципу химическаго строенія невозможный, ср.

Очевидно, однако, что способъ связи элементарныхъ паевъ въ частицѣ, выражаемый этими формулами, въ обоихъ случаяхъ различенъ. (Срав. кромѣ того Бутлеровъ: «Ueber die verschiedenen Erklärungsweisen etc.» Zeitschrift f. Chemie 1863 г. стр. 500 и Марковниковъ: «Zur Geschichte der Lehre etc.» тотъ же журналъ 1865 г. стр. 280).

§ 28), очевидно, предполагаетъ содержаніе (предсуществованіе) сложнаго тѣла—хлороводорода, въ болѣе сложной частицѣ — въ хлористомъ этиленѣ $C_2H_4Cl_2$. Между тѣмъ, если понимать конституцію, какъ расположеніе атомовъ въ пространствѣ, то несостоятельность изученія химическихъ реакцій, для ея опредѣленія, понятна: напримѣръ, въ составъ того же хлористаго этилена входятъ два объема хлора и 2 объема этилена, и при соединеніи образуется 2 объема пара хлористаго этилена, т. е. происходитъ уменьшеніе объема на половину, причемъ атомы, если они и удержали свое относительное расположеніе, очевидно, должны сблизиться.

Всего страннѣе то, что и послѣ опредѣленія конституціи, которое далъ Kolbe, послѣдователи Gerhardt'a продолжали понимать по прежнему это слово, даже и тогда, когда его употреблялъ Kolbe. Недоразумѣніе это и до сихъ поръ мѣшаетъ сліянію теоретическихъ понятій, въ сущности весьма сходныхъ.

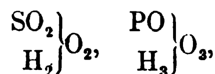
Kolbe старался удержать понятіе о радикалахъ въ его прежнемъ смыслѣ, и сохранить электро-химическіе и дуалистическіе взгляды.—Отрицая типическія воззрѣнія Gerhardt'a, онъ долго отрицалъ многія изъ частичныхъ формулъ, и даже нынѣ не принялъ ихъ вполнѣ. Замѣщенія, какъ фактъ, не могли быть не приняты Kolbe; воззрѣнія, на нихъ основывающіяся, были даже развиваемы имъ подъ часъ, быть можетъ, съ недостаточной осмотрительностью.

Многоосновность. 60. Между тѣмъ, какъ теоретическіе взгляды смѣнялись одинъ другимъ, совершенствуясь и расширяясь, развивалось болѣе и болѣе понятіе о многоосновности.

Еще во времена Berzelius'a извѣстны были кислоты, которыхъ формула, содержа нѣкоторыя составныя части въ нечетномъ числѣ паевъ, не могла дѣлиться; а между тѣмъ, эти кислоты, взятыя въ количествѣ, выраженномъ формулою, требовали болѣе одного пая щелочи для полнаго насыщенія; Berzelius обозначилъ ихъ названіемъ многоосновныхъ. Позже, Liebig развилъ понятіе объ этихъ кислотахъ въ такъ называемую теорію многоосновныхъ кислотъ и принялъ за многоосновныя, даже нѣкоторыя изъ такихъ кислотъ, формула которыхъ могла подвергнуться дѣленію. Соображенія, руководившія Liebig'a въ его заключеніяхъ, не были формулированы имъ съ достаточной опредѣленностью, въ видѣ общаго правила, и это заставило Laurent'a сказать, (въ Méthode de chimie), что основность кислоты

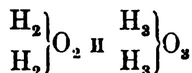
опредѣляется авторитетомъ того химика, которому принадлежитъ мнѣніе о ней. Gerhardt первый указалъ на признаки, всегда могущіе служить основаніемъ для сужденія объ основности кислотъ, и Laurent принялъ его взгляды. Само собою разумѣется, что воззрѣнія эти развивались въ связи съ постепеннымъ уясненіемъ понятія о частицѣ, и что, собственно говоря, опредѣленіе основности сводится въ большинствѣ случаевъ на опредѣленіе величины частицы.

Удвоенные, утроенные типы. Выражая одноосновныя кислоты, какъ производныя отъ типа воды $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, напримѣръ, азотную кислоту—формулой $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, уксусную кислоту — формулой $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, Gerhardt и его послѣдователи принуждены были для двуосновныхъ кислотъ принимать удвоенную частицу за типъ. Вмѣстѣ съ этимъ обозначеніемъ, естественно развилось и понятіе о существованіи такихъ радикаловъ, которые замѣщаютъ болѣе одного пая водорода (эквивалентны 2-мъ или болѣе паямъ H), и которые Gerhardt назвалъ двуатомными, трехатомными. Напримѣръ, сѣрная кислота, обыкновенная фосфорная кислота, получили формулы:



$$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2,\quad \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3,$$

отнесенныя къ типамъ:



$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ и } \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

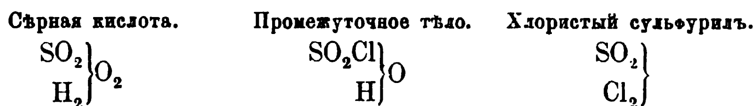
Эквиваленты Laurent'а и Gerhardt'а. 61. Разсматривая металлическіе окислы, требующіе болѣе одного пая одноосновной кислоты, для образованія соли, Laurent и Gerhardt предложили сначала принимать разные эквиваленты для одного и того же металла,—брать постоянно количество его, эквивалентное одному паю H. Они пришли, такимъ образомъ, къ обозначенію, напримѣръ, солей закиси желѣза формулой $\left.\begin{matrix}Fe\\R\end{matrix}\right\}O$, а солей окиси формулой $\left.\begin{matrix}fe\\R\end{matrix}\right\}O$, гдѣ R представляетъ радикалъ одноосновной кислоты, а $fe = {}^2/_3\,Fe$. Въ самомъ дѣлѣ, въ соляхъ окиси, требующей для насыщенія 3-хъ паевъ одноосновной кислоты, Fe_2 эквивалентны 3-мъ паямъ H, а въ соляхъ закиси, Fe эквивален-

тенъ 1-му паю H. Желѣзо въ соляхъ закиси обозначено было названіемъ ferrosum, а желѣзо съ эквивалентомъ, одною третью меньшимъ, въ соляхъ окиси — названіемъ ferricum. Точно также различали manganosum и manganicum, cuprosum и cupricum и пр. Очевидно, что здѣсь разсматривались только эквивалентныя количества, а понятіе о частицѣ оставалось въ сторонѣ. Мы знаемъ нынѣ, что формула $\left.\begin{matrix}fe\\R\end{matrix}\right\}O$ солей окиси желѣза выражаетъ не частичное, а меньшее количество вещества, но данныя, и теперь еще не вполнѣ достаточныя для сужденія о величинѣ частицы въ подобныхъ случаяхъ, въ то время еще не существовали.

Многоатомность. 62. Вскорѣ, однакоже, понятіе о значеніи многоосновныхъ кислотъ и многокислотныхъ основаній—такихъ, которыхъ частицы требуютъ болѣе одного пая одноосновной кислоты для насыщенія,—выяснилось и расширилось. Замѣчено было, что есть много веществъ, которыхъ частицы требуютъ, для извѣстныхъ двойныхъ разложеній, болѣе одной частицы другихъ тѣлъ. Такъ, напримѣръ, частица глицерина, представляющаго, по химическому характеру, аналогъ виннаго алкоголя, можетъ подвергаться двойнымъ разложеніямъ, въ которыхъ участвуютъ три частицы одноосновныхъ кислотъ, между тѣмъ какъ винный алкоголь, въ соотвѣтствующихъ случаяхъ, реагируетъ только съ одной частицей одноосновной кислоты. Вмѣстѣ съ тѣмъ, начали вообще отличать частицы, требующія для реакціи болѣе одной частицы другихъ веществъ, и, обозначая это свойство общимъ названіемъ многоатомности, оставили терминъ многоосновность для однѣхъ кислотъ, — для обозначенія наибольшаго количества паевъ металла, входящаго въ составъ соли. Факты, добытые классическими изслѣдованіями Würtz'a, Berthelot надъ многоатомными алкоголями, легли въ основаніе этихъ новыхъ воззрѣній.

Смѣшанные типы. 63. Между тѣмъ, для выраженія состава массы новооткрытыхъ веществъ, продолжали употреблять типическія формулы, и такимъ образомъ пришли невольно къ такъ называемымъ смѣшаннымъ типамъ, въ которыхъ утратились ясность и простота, составлявшія одно изъ главныхъ достоинствъ типическихъ формулъ. Для сѣрной кислоты $\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ извѣстно, напримѣръ, производное — хлористый сульфурилъ SO_2Cl_2. Вещество это

можетъ быть выражено формулой, произведенной отъ типа $\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$, но существуетъ еще производное $SHClO_3$, стоящее между сѣрной кислотой и хлористымъ сульфуриломъ, представляющее сѣрную кислоту, гдѣ не оба водяныхъ остатка, какъ въ хлористомъ сульфурилѣ, а одинъ только замѣщенъ паемъ хлора:



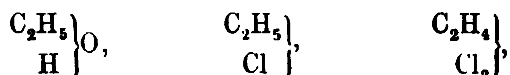
Чтобы удержать типическое воззрѣніе пришлось, для промежуточнаго вещества, взять смѣшанный типъ, и принять, что двуатомный радикалъ сульфурилъ $(SO_2)''$ замѣщаетъ, въ этомъ типѣ, два пая водорода. Нѣкоторые химики, для случаевъ, гдѣ Cl является замѣщающимъ водяной остатокъ (HO), предложили формулы такого вида:

По мѣрѣ того, какъ размножалось число многоатомныхъ производныхъ, приходилось, слѣдуя такому принципу, принимать новые разнообразные и многочисленные смѣшанные типы. Этотъ взглядъ, предложенный Williamson'омъ и Odling'омъ, и проводимый Kekulé въ его Lehrbuch, остался мало распространеннымъ.

Механическіе или углеродистые типы. 64. Необходимость смѣшанныхъ типовъ, къ которымъ невольно пришли послѣдователи Gerhardt'а, уже служила доказательствомъ недостаточности типическихъ воззрѣній. Недостаточность эта обозначалась все ярче и ярче, по мѣрѣ умноженія фактовъ, относящихся къ многоатомнымъ веществамъ. Скоро замѣчено было, что вещества, причислявшіяся по Gerhardt'у къ различнымъ типамъ, обладающія различнымъ химическимъ характеромъ, но содержащія одинаковое количество извѣстной составной части (напримѣръ—члены одного и того же генетическаго ряда), весьма удобно группируются около какого либо простѣйшаго соединенія этой именно составной части, принятаго за типъ. Это былъ возвратъ къ механическимъ типамъ Dumas, остававшимся до этого времени полузабытыми.

Для органическихъ соединеній, въ которыхъ уголь представляетъ наиболѣе существенную составную часть, типомъ послу-

жили углеводороды, какъ простѣйшія изъ органическихъ соединеній, и потому типы эти назывались иногда углеродистыми. Слѣдуя типамъ Gerhardt'а, напримѣръ, винный алкоголь, хлористый этилъ и хлористый этиленъ писали:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O,\qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\},\qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\},$$

и производили ихъ отъ типовъ:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O,\qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\},\qquad \left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}.$$

Съ точки зрѣнія углеродистыхъ типовъ, всѣ эти три тѣла разсматривались, какъ происшедшія отъ углеводорода C_2H_6 и получали формулы:

$$C_2H_5(HO),\quad C_2H_5Cl,\quad C_2H_4Cl_2.$$

Угольная кислота и окись углерода, какъ типы, по Kolbe. Въ то же время, углеводородъ C_2H_6 можетъ быть самъ разсматриваемъ какъ $CH_3(CH_3)$, т. е. какъ происшедшій чрезъ замѣщеніе пая водорода въ болотномъ газѣ CH_4 радикаломъ мэтиломъ CH_3. Далѣе, болотный газъ можетъ быть сравненъ съ углекислотой, если дать ей формулу CO_4, принимая $O = 8$. Такимъ образомъ, большинство органическихъ веществъ можетъ быть разсматриваемо, какъ соединенія, происшедшія чрезъ замѣщеніе кислорода въ угольной кислотѣ, или (если они непредѣльны) въ окиси углерода CO_2, принимая также $O = 8$. Такой взглядъ вскорѣ развитъ былъ Kolbe, отличающимъ, въ угольной кислотѣ, половину кислорода подъ названіемъ—«интра-радикальнаго», отъ другой—«экстра-радикальнаго» и дающимъ ей согласно тому формулу $(C_2O_2)O_2$ (гдѣ $C = 6$ и $O = 8$). Истинная величина кислороднаго пая, съ его двуатомностью, при этомъ была упущена изъ виду, что повело впослѣдствіи къ ошибочнымъ выводамъ.

65. Далѣе, изслѣдованія показали, что между составомъ радикаловъ и ихъ атомностью — способностью замѣщать, при двойныхъ разложеніяхъ, опредѣленное число паевъ водорода — существуетъ извѣстная связь, что атомность радикала увеличивается, по мѣрѣ выдѣленія изъ него водорода или другихъ составныхъ частей; напримѣръ:

*

C_2H_5 и C_2H_3O — одноатомны

C_2H_4 и C_2H_2O — двуатомны

C_2H_3 — трехатоменъ и т. д.

Переходъ отсюда къ новѣйшимъ воззрѣніямъ былъ легокъ, и въ самомъ дѣлѣ, выводы объ атомности элементовъ, о зависимости отъ нея атомности остатковъ, о способности паевъ углерода соединяться между собою, съ потерею части ихъ атомности, не заставили долго ждать себя: Kekulé и Cowper первые выразили ясно эти мысли.

Ученіе о предѣлахъ. Вмѣстѣ и рядомъ съ уясненіемъ атомности элементовъ, развивалось понятіе о предѣльности, выступавшее все рельефнѣе, по мѣрѣ накопленія новыхъ фактовъ. Увлекаясь идеей двойнаго разложенія, на которой типы по преимуществу основывались, Gerhardt считалъ этотъ видъ реакцій почти единственнымъ и общимъ способомъ превращенія всѣхъ веществъ и во всѣхъ случаяхъ; вмѣстѣ съ тѣмъ, существованіе частицъ, способныхъ къ прямому соединенію — настоящихъ радикаловъ въ смыслѣ дуалистическомъ, оставалось почти не замѣченнымъ. Но теперь, факты прямого соединенія начали размножаться и обратили на себя общее вниманіе. Ближайшее разсматриваніе состава частицъ, способныхъ соединяться, и сравненіе его съ составомъ частицъ, не способныхъ къ соединенію, повели къ общимъ выводамъ, выразившимся, при помощи понятія объ атомности, въ ученіи о предѣлахъ, изложенномъ выше. Въ развитіи его принимали участіе весьма многіе химики, между которыми можно указать, напримѣръ, на Менделѣева и Cahours'a.

Недостаточность углеродистыхъ типовъ и типическихъ воззрѣній вообще. 66. Въ то же время, не трудно было замѣтить и то, что углеродистые типы на столько же недостаточны, какъ и типы Gerhardt'a. Въ самомъ дѣлѣ, въ извѣстныхъ случаяхъ, углеродистые типы также приходится удвоять, утроять, подобно прежнимъ, и ясность выраженія отъ этого терпитъ. Напримѣръ: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, по Gerhardt'y, оба представляютъ типъ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, а углеродистый типъ C_2H_6 приходится удвоить для выраженія состава втораго вещества. Въ типѣ $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ могутъ одинъ, два и всѣ три

пая водорода быть замѣщены группой C_2H_5; каждое изъ этихъ производныхъ естественно можетъ быть отнесено къ типу $\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N$, но первое производное можетъ быть причислено также къ типу углеводорода C_2H_6, и написано $C_2H_5(NH_2)'$; если же къ типу того же углеводорода причислить соединенія, гдѣ въ амміакъ дважды или трижды вошелъ радикалъ C_2H_5 на мѣсто водорода, то пришлось бы типъ C_2H_6 удвоить и утроить. Но въ то же время, существуютъ, напримѣръ, производныя $C_2H_4(NH_2)'_2$ $C_2H_4(HO)'_2$ и промежуточное производное $C_2H_4(NH_2)'(HO)'$, которыя удобно производятся отъ углеродистаго типа C_2H_6, а при сведеніи ихъ къ типамъ Gerhardt'а требуютъ удвоенныхъ типовъ

$$\left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2,\quad \left.\begin{array}{l}H_2\\ \\H_2\end{array}\right\}O_2 \text{ и смѣшаннаго типа } \begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\end{array}$$

такъ, что опять теряется простота и ясность выраженія. Далѣе, существуетъ, напримѣръ, случай, гдѣ въ водѣ одинъ пай водорода замѣщается радикаломъ C_2H_5, а другой пай водорода — радикаломъ C_5H_{11} такъ, что получается тѣло $\left.\begin{array}{l}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{array}\right\}O$. Спрашивается: къ типу какого углеводорода — C_2H_6 или C_5H_{12} причислить это тѣло? Между тѣмъ ясно, что оба углеводорода, съ одинаковымъ правомъ, могутъ быть приняты за типъ. Недостаточность всѣхъ типическихъ воззрѣній сдѣлалась такимъ образомъ очевидна, и, при помощи уже ясно выраженнаго понятія объ атомности элементовъ, оставалось сдѣлать одинъ шагъ, чтобы перевести понятіе о типахъ на болѣе широкое понятіе объ усложненіи частицъ, производимомъ многоатомными элементами вообще. Логическая необходимость повела отсюда, какъ показано было выше, къ понятію о способѣ химической связи между элементарными паями въ сложныхъ частицахъ, — къ химическому строенію. Вмѣстѣ съ тѣмъ, стало ясно, что истинный смыслъ и главная заслуга типовъ Gerhardt'а заключается въ выраженіи ими усложненія частицы, производимаго дву — и трехатомными паями, — что принятіе смѣшанныхъ типовъ, какъ отвлеченныхъ и сложныхъ формулъ, которыя сами по себѣ, безъ сравненія съ производными отъ нихъ тѣлами, ничего существеннаго не выражаютъ и не уясняютъ, — вызвано было скорѣе привычкой къ типическимъ формуламъ, чѣмъ дѣйствительной потребностью науки.

Состояніе теоретическихъ воззрѣній въ химіи въ 1863 году.

67. Обобщенія [1]), изложенныя въ предыдущемъ отдѣлѣ, проглядываютъ, болѣе или менѣе, почти во всѣхъ воззрѣніяхъ, высказываемыхъ различными учеными въ новѣйшее время. Однако, они еще не приняты вполнѣ, и, до сихъ поръ, не были проводимы съ достаточной послѣдовательностію. Два различные рода новѣйшихъ воззрѣній, или лучше сказать — воззрѣнія, которыя считаются различными ихъ авторами, но въ сущности расходятся по способу выраженія [2]), изложены въ учебникахъ Kolbe и Kekulé [3]).

Послѣдній, слѣдуя воззрѣніямъ Gerhardt'a, развивая ихъ и добавляя новыми понятіями объ атомности элементовъ и проч., дошелъ, вслѣдствіе желанія сохранить типическіе взгляды, до смѣшанныхъ типовъ, которыхъ недостаточность и безполезность едва ли требуютъ доказательствъ послѣ всего того, что сказано выше. Стараясь удержать понятіе о раціональныхъ формулахъ, какъ формулахъ превращеній (а не конституціи или химическаго строенія), Kekulé считаетъ возможными различныя раціональныя формулы для одного и того же тѣла. Принимая конституцію въ смыслѣ расположенія атомовъ въ пространствѣ, онъ думаетъ даже, что выраженіе ея формулами, располагающимися на плоскости бумаги, невозможно. Между тѣмъ, не трудно понять, что еслибъ было доказано, что расположеніе атомовъ въ пространствѣ условливаетъ ихъ взаимную химическую зависимость, и если бы опредѣленіе этого расположенія было доступно, то нашлись бы формулы для его выраженія, какъ находятся онѣ въ математикѣ, для опредѣленія положенія точки въ пространствѣ.

Въ то же время, введя разъ понятіе объ атомности элементарныхъ паевъ и зависимости отъ нея атомности сложныхъ группъ,

---

[1]) Эти обобщенія — принципъ химическаго строенія — положены, какъ кажется, въ основаніе идей и формулъ Cowper'a (1858 г.). Они были яснѣе формулированы въ 1861 г. (см. Бутлеровъ: Zeitschr. f Chem. 1861 г. стр. 449, а также статья «О химич. строеніи тѣлъ» въ Учен. Записк. Казан. Унив. за 1862 г.). — Правда, что и до этого уже времени появлялись попытки вывести, напр., формулы нѣкоторыхъ алкоголей изъ формулы мэтильнаго алкоголя путемъ замѣщенія водорода въ мэтилѣ и т. п. (ср. примѣч. къ § 46); но необходимость и возможность обсужденія способа связи всѣхъ находящихся въ частицѣ атомовъ въ то время еще не сознавались.

[2]) Ср. Бутлеровъ: Ueber d. Erklärungsweisen d. Isomerie (Zeitschrif. f. Chem. 1863 г. ст. 500).

[3]) Все сказанное ниже относится къ I Т. и 1-й половинѣ II тома учебника Kekulé.

Kekulé не могъ не допустить, что раціональныя формулы часто выражаютъ не однѣ реакціи, къ которымъ тѣло способно, а нѣчто большее. Въ самомъ дѣлѣ, то тутъ, то тамъ, въ сочиненіи Kekulé, довольно ясно, хотя отрывочно, выражается понятіе о химической связи между отдѣльными паями въ частицѣ (о конституціи въ смыслѣ Kolbe, — о химическомъ строеніи) — понятіе, прямо противорѣчащее употребленію нѣсколькихъ формулъ для одного и того же вещества. Вмѣстѣ съ тѣмъ, Kekulé остается не всегда послѣдовательнымъ относительно понятія объ атомности элементарныхъ паевъ, и между раціональными формулами, которыя даетъ онъ различнымъ тѣламъ, встрѣчаются иногда изображающія ихъ въ видѣ соединенія двухъ предѣльныхъ частицъ [1]).

68. Kolbe, со своей стороны, употребляетъ формулы въ смыслѣ конституціи (химическаго строенія). Онъ былъ поборникомъ прежнихъ понятій — ожесточеннымъ противникомъ унитарной теоріи и типическихъ воззрѣній вообще, но факты дали и ему почувствовать свою власть: многія изъ частичныхъ формулъ (эфировъ, ангидридовъ одноосновныхъ кислотъ и проч.), которыя Kolbe долго отвергалъ, были имъ приняты, и онъ самъ выразилъ особый типическій взглядъ на органическія вещества (см. § 64), — взглядъ недалеко отстоящій отъ механическихъ типовъ Dumas, которые Kolbe считалъ прежде игрою въ формулы, едва ли заслуживающею мѣсто въ учебникѣ. Атомность элементовъ, которая собственно и составляетъ дѣйствительный смыслъ механическихъ типовъ, зависимость отъ нея атомности радикаловъ и понятіе о предѣльности также вошли въ кругъ теоретическихъ воззрѣній Kolbe, и, не смотря на то, онъ остался вѣренъ прежнимъ паямъ угля, кислорода ($C = 6$, $O = 8$) и проч. и прежней формулѣ воды ($HO = 9$). Kolbe признаетъ, что углеродъ входитъ въ составъ органическихъ веществъ, по меньшей мѣрѣ, въ числѣ двухъ паевъ, — называетъ $C_2 = 12$ карбониломъ, но не уступаетъ требованіямъ послѣдовательности, когда дѣло касается кислорода и его аналоговъ. Онъ предполагаетъ присутствіе воды ($HO = 9$) въ составѣ всѣхъ тѣлъ, содержащихъ (по принятому въ предыдущемъ взгляду) водяной остатокъ, и принимая $O = 8$, въ то же время, вопреки понятію объ атомности, лишаетъ себя возможности объяснить — какою химическою связью эта вода удерживается въ частицахъ, чѣмъ соединены два радикала въ

[1]) Ср. Бутлеровъ: Ueber d. Erklärungsweisen d. Isomerie.

эфирахъ и проч. Уксусная кислота будетъ, напримѣръ, по Kolbe $HO.C_2H_3(C_2O_2)O$. — Далѣе, это ведетъ Kolbe къ ложному взгляду на водяной остатокъ (по Kolbe — радикалъ оксилъ), какъ на перекись водорода или ея изомеръ. Правда, принявъ $O = 16$, Kolbe лишился бы возможности производить тѣла отъ окиси углерода и углекислоты (см. § 64), какъ типовъ, но ясно, что въ формулахъ, которыя онъ даетъ этимъ веществамъ ($C_2O_2 = 28$, $C_2O_4 = 44$), паи кислорода ($O = 8$) являются только представителями единицъ сродства, и формулы CH_2 (ипотетическій мэтиленъ) и CH_4 (болотный газъ), или знаки C'',C^{IV}, были бы также вполнѣ достаточны, для отнесенія къ нимъ, какъ типамъ, различныхъ сложныхъ веществъ.

Принявъ сначала замѣщеніе какъ фактъ—по необходимости, Kolbe нынѣ самъ развиваетъ этотъ взглядъ, и, увлекаясь, такъ сказать, наружностью формулъ, оставляетъ иногда на второмъ планѣ конституцію (химическое строеніе), понятіе о которой служитъ исходной точкой его воззрѣній. Выводы, къ которымъ приводили Kolbe формулы замѣщенія, не всегда подтверждались опытами. — Для того, чтобы взгляды Kekulé и Kolbe слились въ одинъ, недостаетъ почти только того, чтобы первый съ большей рѣшительностью проводилъ принципъ химическаго строенія, и чтобы второй принялъ дѣйствительный пай кислорода $O=16$.

Опредѣленнѣе, послѣдовательнѣе другихъ и вполнѣ отчетливо, проводитъ принципъ химическаго строенія Erlenmeyer, въ своихъ отдѣльныхъ статьяхъ, касающихся различныхъ вопросовъ интересныхъ въ теоретическомъ отношеніи.

69. Если нѣкоторые изъ остальныхъ химиковъ и выражали вкратцѣ свои воззрѣнія, то всѣ они болѣе или менѣе приближались къ принятымъ въ этомъ сочиненіи. Напримѣръ, изъ числа авторитетовъ науки, Würtz, по поводу своихъ изслѣдованій надъ углеводородами, указываетъ на возможность объяснить ихъ изомерію соображеніями, подобными изложеннымъ въ § 46-мъ. Другіе ученые, также по поводу изслѣдованій ими произведенныхъ, излагали воззрѣнія, въ которыхъ ясно отражались тѣ же понятія о химическомъ строеніи, но понятія эти формулировались ими какъ-то нерѣшительно и неопредѣленно. Такъ, напримѣръ, Heintz, встрѣчаясь съ радикалами, заключающими водяной остатокъ и т. п., изображаетъ ихъ формулами типическими, и называетъ типическими радикалами; Wislicenus, вмѣсто того, чтобы положительно говорить о нахожденіи въ частицѣ окисленнаго во-

дорода (водянаго остатка) и о кислотномъ характерѣ, который водородъ принимаетъ, когда кислородъ, съ нимъ соединенный, соединяется другой единицей своего сродства съ группой CO (см. § 45), говоритъ объ отрицательномъ значеніи сродства группы CO (negative Aequivalenzwerth), объ удовлетвореніи этого сродства въ смыслѣ воднаго типа (im Sinne des Wassertypus) т. е. — водянымъ остаткомъ. Наконецъ, были и есть еще и теперь химики, какъ напр. Berthelot, которые почти вовсе отвергаютъ теоретическіе взгляды, и употребляютъ преимущественно эмпирическія формулы.

69a. Истинное значеніе и необходимость принципа химическаго строенія сознавались все болѣе и болѣе въ теченіи четырехъ послѣднихъ лѣтъ, и нѣкоторыя слѣдствія его, именно касающіяся вѣроятнаго существованія того или другаго случая изомеріи, были обсуждаемы съ различныхъ сторонъ. Даже выраженія «строеніе», «структура» (вмѣсто конституція), «формулы строенія», «структурныя формулы» (вмѣсто раціональныя формулы) пріобрѣли нѣкоторое право гражданства въ наукѣ. Въ то же время постепенно оставляли примѣненіе типовъ [1]). Выводы, основывающіеся на принципѣ химическаго строенія, въ большинствѣ случаевъ были подтверждены вполнѣ фактами, и едва ли ошибется тотъ, кто будетъ утверждать, что этотъ принципъ, приведшій уже къ открытію нѣкоторыхъ интересныхъ фактовъ, позволяетъ предвидѣть въ ближайшемъ будущемъ новыя, далеко не лишенныя важности, открытія. Въ настоящее время еще встрѣчаются у сторонниковъ принципа химическаго строенія лишь небольшія несогласія во взглядахъ, большинство которыхъ таковы что существующіе факты едва ли достаточны для ихъ примиренія. Въ такомъ положеніи, напр., находится вопросъ о принятіи различія отдѣльныхъ единицъ сродства у многоатомныхъ паевъ. Съ одной стороны нѣкоторые изъ химиковъ (Erlenmeyer), считавшіе вышеупомянутое допущеніе необходимымъ и защищавшіе его до послѣдняго времени, предпочитаютъ теперь оставить его до поры, до времени въ сторонѣ. Въ самомъ дѣлѣ, изомерія такихъ тѣлъ, частица которыхъ допускаетъ только одинъ случай химическаго строенія, нуждается еще въ дальнѣйшихъ доказательствахъ. Съ другой стороны, какъ кажется, другіе химики склонны при-

---

[1]) Даже въ послѣднихъ, явившихся послѣ 1863 г., выпускахъ учебника Kekulé не встрѣчается болѣе типовъ.

нять такое допущеніе. Если обратиться къ нѣкоторымъ предположеніямъ относительно ожидаемыхъ случаевъ изомеріи, стоящихъ въ противорѣчіи съ фактами, или не вполнѣ согласующихся съ до сихъ поръ установленными явленіями, то дѣйствительно оказывается, что эти предположенія, хотя и не вполнѣ ясно, обоснованныя ихъ авторами, на самомъ дѣлѣ опираются на ~~примѣненіе~~ допущеніе различія въ отдѣльныхъ единицахъ сродства многоатомныхъ паевъ, принципъ же химическаго строенія оставался при этомъ въ сторонѣ. Сюда относится, напримѣръ, предположеніе Kekulé о существованіи трехъ алкоголей $C_3H_7(HO)$ [1], предположеніе Kolbe объ изомеріи нѣкоторыхъ кетоновъ и пр. Но въ то же время, предсказанія Kolbe о случаяхъ изомеріи въ алкоголяхъ, формулы которыхъ могли быть выведены путемъ замѣщенія и которыя стоятъ въ полномъ согласіи съ принципомъ химическаго строенія, подтвердились блестящимъ образомъ фактами.

Далѣе, существуетъ также различіе во взглядахъ на взаимную связь углеродныхъ паевъ въ непредѣльныхъ частицахъ. Нѣкоторые химики (Frankland, Crum-Brown и др.) охотнѣе допускаютъ, что, на самомъ дѣлѣ, въ частицѣ не существуетъ свободныхъ единицъ сродства, и что двѣ, принадлежащія одному и тому же углеродному паю, единицы сродства не могутъ насыщать другъ друга. Такимъ образомъ, напр., по этому воззрѣнію, немыслима частица $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$, и этиленъ C_2H_4 долженъ имѣть строеніе $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$. Напротивъ того, другіе, напр. Lothar Meyer [2]), недавно высказали мнѣніе, (принятое уже въ изданіи этого сочиненія 1864—66 г.), что допущеніе свободныхъ сродствъ гораздо лучше отвѣчаетъ сущности предмета. Третьи (H. L. Buff) предпочитаютъ существованіе непредѣльныхъ частицъ, напр. углеводородовъ, объяснять тѣмъ, что въ нихъ одинъ или нѣсколько паевъ углерода обладаютъ низшею, но всегда парною атомностью и при насыщеніи частицы пріобрѣтаютъ высшую атомность. По этому воззрѣнію, этиленъ C_2H_4 имѣетъ строеніе $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$ и одинъ

---

[1]) Kekulé: Constitution der aromatischen Verbindungen. Zeitschr. f. Ch. 1865, S. 181. Anm. und Figurentafeln. Ср. также Erlenmeyer: Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin. Ann. Chem. Pharm. B. CXXXIX, S. 217, Anm.

[2]) Ueber einige Zersetzungen des Chloräthyls. Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, S. 285.

пай углерода въ немъ двуатоменъ, другой четырехатоменъ; формула строенія $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ и другіе аналогичные случаи, согласно этому взгляду, невозможны, такъ какъ при этомъ углеродные паи являлись бы трехатомными. Этому воззрѣнію, однако, противорѣчатъ факты (именно дѣйствительное, нынѣ фактически доказанное, существованіе бутилена $C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_2\end{matrix}\right. = C_4H_8$).—Вообще, большинство подобнаго рода воззрѣній относится къ области ипотезъ, и принятое въ этомъ сочиненіи воззрѣніе повидимому по стольку заслуживаетъ предпочтенія, по скольку оно оставляетъ просторъ для дальнѣйшихъ воззрѣній на теоретически-возможные случаи изомеріи.

Изъ сказаннаго въ первомъ отдѣлѣ видно, что химическій характеръ каждаго пая, находящагося въ сложной частицѣ, и отношенія его къ реагентамъ, въ значительной степени, условливаются натурой и распредѣленіемъ другихъ паевъ, помѣщенныхъ въ той же частицѣ, или, что все равно, составомъ и химическимъ строеніемъ сложнаго вещества. Вмѣстѣ съ тѣмъ, очевидно, химическій характеръ самаго вещества, такъ сказать, слагается изъ химическихъ содержаній его элементарныхъ составныхъ частей.—Попытка — охарактеризовать, до нѣкоторой степени, эти отношенія въ ихъ взаимной зависимости—предлагается въ концѣ этого сочиненія.

КЛАССИФИКАЦІЯ ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Зависимость классификацій отъ теоретическихъ воззрѣній. Прежнія классификаціи. 70. Размѣщеніе веществъ въ различные отдѣлы и группы, также какъ и выводъ общихъ понятій и теоретическихъ воззрѣній, предполагаетъ предварительное знакомство со свойствами, достаточное для того, чтобы судить о большемъ или меньшемъ сходствѣ тѣлъ между собою. Естественно, по этому, что развитіе теорій въ химіи и постепенное усовершенствованіе химическихъ классификацій шли рука объ руку.

Покамѣстъ знакомство съ органическими веществами было поверхностно и касалось преимущественно внѣшнихъ свойствъ, между тѣмъ какъ ихъ превращенія и взаимныя отношенія оставались почти неизвѣстными, классификаціи органическихъ соединеній не могли быть естественными, съ химической точки зрѣнія. Вещества группировали тогда по мѣстонахожденію ихъ въ природѣ, по цвѣту, консистенціи и т. п., дѣлили ихъ на летучія масла, смолы, красильныя вещества и проч. — Болѣе близкое, но все еще не полное, знакомство съ химическими свойствами извѣстной части органическихъ соединеній заставило отличать кислоты, алкалоиды, среднія (индиферентныя) тѣла, и дѣлить первыя на летучія и не летучія, вторыя — на безкислородныя и содержащія кислородъ, третьи—на азотистыя и безазотныя и т. д.

Появленіе теоретическихъ воззрѣній позволило — относительно тѣхъ веществъ, по крайней мѣрѣ, къ которымъ эти воззрѣнія прилагались — перейти къ системамъ болѣе научнымъ. Каждая теорія вносила въ классификацію свой оттѣнокъ: послѣдователи этеринной теоріи (см. § 51) сближали винный алкоголь

и его производныя, какъ соединенія одного и того же тѣла — этерина съ разными другими веществами; послѣдователи теоріи сложныхъ радикаловъ ставили вмѣстѣ тѣла, въ которыхъ принимали одинъ и тотъ же сложный радикалъ; теорія ядеръ (см. § 52) послужила Laurent'у основаніемъ довольно полной классификаціи, которая принята Gmelin'омъ въ его сочиненіи (Handbuch der Chemie), отличающемся полнотою.

Развитіе понятія о химической частицѣ, — о тѣхъ количествахъ, въ которыхъ вещества соотвѣтствуютъ, въ химическомъ отношеніи, одно другому, и естественно могутъ быть сравниваемы, — доставило наукѣ болѣе твердыя основанія, для сужденія о сходствѣ веществъ, а гомологія, впервые указанная Schiel'емъ, привела къ такъ называемой рядовой классификаціи, которой начала положены были Gerhardt'омъ, и которая вполнѣ разработана имъ въ знаменитомъ Traité de chimie organique.

71. Считая физическія свойства и химическій характеръ (кислотность, щелочность, индиферентность) признаками второстепенными въ отношеніи классификаціи, Gerhardt принялъ за ея основаніе метаморфозы веществъ. Онъ сгруппировалъ вмѣстѣ тѣла, близкія по способу образованія, происходящія одно отъ другаго, и составилъ изъ нихъ ряды гетерологичные или генетическіе (см. § 40). За генетическимъ рядомъ веществъ съ наименьшимъ количествомъ угля, онъ помѣщаетъ другіе генетическіе ряды, заключающіе тѣла, содержащія все болѣе и болѣе углерода, и гомологичные (см. § 40) съ тѣлами низшихъ рядовъ. Такимъ образомъ, генетическіе ряды располагаются, такъ сказать, въ общій гомологичный рядъ. За рядами предѣльныхъ веществъ, Gerhardt описываетъ, въ томъ же порядкѣ, тѣла непредѣльныя, изологичныя съ первыми. Каждый генетическій рядъ подраздѣляется, въ классификаціи Gerhardt'а, на группы, образуемыя веществами, въ которыхъ можетъ быть принятъ одинъ и тотъ же радикалъ, и ихъ ближайшими производными, напримѣръ—тѣлами, которыя представляютъ продукты замѣщенія водорода въ радикалѣ хлоромъ и бромомъ. Наконецъ, тѣла каждой группы разсматриваются по порядку, какъ производныя четырехъ типовъ, принятыхъ Gerhardt'омъ (см. § 56).

Такое расположеніе веществъ, по рядамъ гомологичнымъ, генетическимъ и изологичнымъ, дѣйствительно опирается на факты,— на отношенія веществъ по составу, которому соотвѣтствуютъ опредѣленныя отношенія химическихъ свойствъ, но оно можетъ

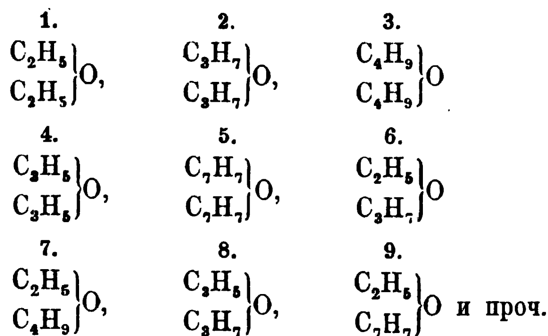
строго прилагаться лишь къ тѣламъ, въ частицѣ которыхъ всѣ паи углерода непосредственно соединены между собою; да и здѣсь даже, является произволъ относительно помѣщенія тѣла въ томъ или другомъ мѣстѣ генетическаго ряда. Въ самомъ дѣлѣ, располагая тѣла въ рядъ гомологичный или въ рядъ изологичный, естественно начинать — въ первомъ случаѣ, съ простѣйшихъ членовъ, во второмъ — съ предѣльныхъ тѣлъ, какъ представляющихъ наименѣе сложныя химическія явленія, а затѣмъ, далѣе, уже самая правильность измѣненія состава веществъ опредѣляетъ мѣсто каждаго члена въ такихъ рядахъ. Въ рядѣ генетическомъ, напротивъ, составъ членовъ можетъ быть разнообразенъ на столько же, какъ и ихъ химическія отношенія. Такимъ образомъ, отъ личнаго взгляда классификатора зависитъ сближеніе однихъ — и раздѣленіе другихъ членовъ генетическаго ряда, и во всякомъ случаѣ приходится призвать на помощь, для этой послѣдней группировки, какой либо новый принципъ, независящій отъ понятія о гомологіи и гетерологіи. Напримѣръ:

хлористый этилъ,	хлористый этиленъ,	винный алкоголь,	этиленгликолъ,
C_2H_5Cl	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_5(HO)$	$C_2H_4(HO)_2$

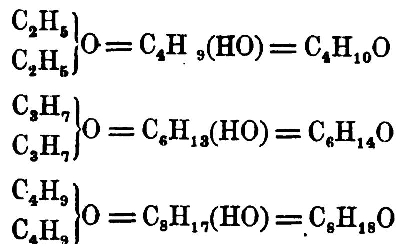
всѣ принадлежатъ къ одному генетическому ряду, и легко могутъ быть превращаемы одинъ въ другой; изъ нихъ два первые сходны между собою, по содержанію Cl, два послѣдніе — по содержанію водянаго остатка HO, и, въ то же время, по содержанію углеводороднаго радикала C_2H_5; хлористый этилъ приближается къ винному алкоголю, а хлористый этиленъ, по своему радикалу C_2H_4, становится рядомъ съ этиленгликоломъ. За основаніе группировки здѣсь можно принять какъ ту, такъ и другую черту сходства: первая требуетъ сближенія обоихъ хлористыхъ производныхъ, съ одной стороны, и обоихъ гидратныхъ тѣлъ (содержащихъ HO) съ другой, — вторая, напротивъ, заставляетъ ставить хлористый этилъ вмѣстѣ съ виннымъ алкоголемъ, а хлористый этиленъ вмѣстѣ съ этиленгликоломъ. Если прибавить къ этому, что, напримѣръ, въ хлористомъ этиленѣ $C_2H_4Cl_2$, при однихъ превращеніяхъ, радикаломъ является $(C_2H_4)''$, а при другихъ — группа $(C_2H_4Cl)'$, отвѣчающая этилу $(C_2H_5)'$, и что вообще (см. § 31) понятіе о содержаніи въ веществѣ извѣстнаго радикала лишено опредѣленнаго, неизмѣннаго значенія, то становится ясно, что основанія, принятыя Gerhardt'омъ не могутъ считаться вполнѣ удовлетворительными для дѣленія

генетическихъ рядовъ на группы. Недостаточность типовъ, служившихъ Gerhardt'у для подраздѣленія группъ, указана выше (§ 66).

72. Что касается до тѣлъ, въ которыхъ радикалы, заключающіе непосредственно соединенные между собою углеродные паи, связаны многоатомными паями другихъ элементовъ, то подобныя вещества могутъ быть причисляемы, съ одинаковымъ правомъ, къ различнымъ гомологичнымъ, генетическимъ и изологичнымъ рядамъ. — Напримѣръ, алкогольные радикалы $(C_2H_5)'$, $(C_3H_7)'$, $(C_4H_9)'$, представляющіе остатки предѣльныхъ частицъ, и радикалы $(C_3H_5)'$, $(C_7H_7)'$—остатки частицъ непредѣльныхъ, могущіе дѣйствовать одной единицей сродства (являться одноатомными), дадутъ съ паемъ кислорода O'' слѣдующія соединенія (эфиры):



Изъ нихъ, вещества 1, 2 и 3 хотя и заключаютъ гомологичные радикалы, но по эмпирическимъ формуламъ $C_4H_{10}O$, $C_6H_{14}O$, $C_8H_{18}O$, будутъ отличаться на $C_2H_4 = 2(CH_2)$, и кажутся членами гомологичнаго ряда, не непосредственно стоящими одинъ за другимъ. По этимъ формуламъ, ихъ можно счесть принадлежащими къ генетическимъ рядамъ тѣлъ, содержащихъ углеродныя группы C_4, C_6, C_8, между тѣмъ какъ они, въ дѣйствительности, только метамерны съ алкоголями этихъ рядовъ:



На самомъ-же дѣлѣ, по происхожденію, эфиры 1, 2 и 3 принадлежатъ къ генетическимъ рядамъ 2-му, 3-му и 4-му. Почти тоже можно сказать и о веществахъ 4 и 5. — Но если принять за основаніе причисленія къ тому или другому ряду и дѣйствительное происхожденіе веществъ — составъ радикаловъ, то и тогда эфиръ 6 можетъ быть поставленъ, какъ во 2-й, такъ и въ 3-й генетическій рядъ, эфиръ 7 — во 2-й и 4-й, эфиръ 9 — во 2-й и 7-й генетическіе ряды. Въ тоже время, эфиръ 8 имѣетъ одинаковое право на причисленіе къ ряду тѣлъ предѣльныхъ (по радикалу C_3H_7) или къ ряду, изологичному съ первымъ, тѣлъ непредѣльныхъ (по радикалу C_3H_5); эфиръ 9 можетъ быть одинаково отнесенъ къ производнымъ этильнымъ, заключающимъ радикалъ $(C_2H_5)'$ (этилъ) или къ производнымъ бензильнымъ, содержащимъ $(C_7H_7)'$ (бензилъ).

Ясно, что для азота, способнаго связывать въ частицѣ три радикала и даже болѣе, сложность упомянутыхъ отношеній весьма значительно увеличится, и если принципы гомологіи и изологіи будутъ приняты за единственныя основанія классификаціи, то представится обширное поле личному взгляду классификатора.

Въ этомъ отношеніи дѣйствительно можетъ быть сдѣланъ упрекъ классификаціи, предложенной Gerhardt'омъ: тѣла, заключающія нѣсколько радикаловъ, соединенныхъ посредственно, помѣщаясь въ ней близь производныхъ одного изъ этихъ радикаловъ, часто, по необходимости, ставятся далеко отъ другихъ веществъ, по происхожденію настолько же къ нимъ близкихъ.

73. Послѣдователи Gerhardt'а, (Limpricht, Kekulé), описывая органическія вещества, предпочли ставить вмѣстѣ члены каждаго гомологичнаго ряда. Такое сближеніе оправдывается химической аналогіей гомологовъ, но, принявъ его, пришлось располагать гомологичные ряды одинъ за другимъ и составить изъ нихъ, такъ сказать, общій генетическій рядъ. Размѣщеніе гомологичныхъ рядовъ въ такомъ генетическомъ ряду, основывается у Limpricht'а, а еще болѣе у Kekulé, на атомности радикаловъ, заключающихся въ составѣ тѣлъ. За гомологичными рядами веществъ предѣльныхъ, и нѣкоторыхъ, близко къ нимъ примыкающихъ, непредѣльныхъ соединеній, эти химики ставятъ ряды непредѣльные, содержащіе значительно болѣе углерода, нежели водорода.

Такая классификація представляетъ опять многія изъ неудобствъ, свойственныхъ рядовой системѣ Gerhardt'а. Понятіе объ

атомности радикала, содержащагося въ тѣлѣ, представляетъ много неопредѣленнаго уже потому, что почти въ каждомъ соединеніи можно принимать радикалы различнаго состава и атомности: смотря по способу превращенія, часто одно и тоже вещество даетъ то радикалъ одноатомный, то радикалъ многоатомный. Вслѣдствіе этого, одного принципа атомности радикаловъ не достаточно даже для причисленія къ опредѣленнымъ отдѣламъ многихъ изъ тѣхъ веществъ, въ которыхъ всѣ паи угля находятся въ непосредственной связи. Личный взглядъ классификатора, по необходимости, опять выдвигается здѣсь на первый планъ. — Что же касается до тѣлъ, съ частицами, составленными изъ различныхъ радикаловъ, соединенныхъ посредственно — многоатомными паями, то они, какъ и въ классификаціи Gerhardt'а, являются имѣющими равное право на помѣщеніе въ различныхъ рядахъ и группахъ.

74. Нынѣ, когда понятія о типахъ, радикалахъ и проч., сводятся на болѣе широкія понятія о химическомъ строеніи, объ атомности элементовъ и зависящемъ отъ того усложненіи частицъ, распредѣленіе веществъ по отдѣламъ и группамъ, на основаніяхъ, принятыхъ Gerhardt'омъ или Kekulé, не можетъ вполнѣ удовлетворить требованіямъ современной науки. Свободныя отъ произвола начала прежнихъ классификацій — гомологію и изологію — приходится подчинить понятію объ усложненіи частицъ, въ его зависимости отъ атомности элементарныхъ составныхъ частей и химическаго строенія. Уяснивъ черты сходства и различія веществъ по отношенію ко всѣмъ этимъ началамъ, химія пріобрѣтаетъ возможность составить систему болѣе опредѣленную — такую, въ которой мѣсто каждаго тѣла менѣе прежняго зависитъ отъ рода реакцій, со стороны которыхъ это тѣло было преимущественно изучаемо. Рядовое расположеніе — гомологія и изологія, прилагаясь строго, какъ было сейчасъ показано, только къ тѣламъ, въ которыхъ всѣ паи углерода непосредственно соединены между собою, послужитъ, въ такой новой классификаціи, лишь къ образованію тѣсныхъ отдѣловъ — къ сближенію веществъ наиболѣе сходныхъ.

Ближайшее понятіе о рядовой системѣ. Для того, чтобы приложить ряды къ классификаціи, необходимо, прежде всего, уяснить подробнѣе ихъ значеніе. Не только при описаніи тѣлъ, когда они по необходимости вытягиваются въ одну линію, — не только при размѣщеніи ихъ на плоскости, но даже и при разстановкѣ

веществъ по тремъ направленіямъ, въ пространствѣ, рядовая система не даетъ возможности расположить тѣла такъ, чтобы мѣсто каждаго изъ нихъ опредѣлялось всѣми его аналогіями.

Примѣръ лучше всего объяснитъ эту послѣднюю мысль. Для предѣльнаго углеводорода C_2H_6, извѣстны гомологи C_3H_8, C_4H_{10} и т. д., для каждаго изъ нихъ могутъ существовать хлористыя производныя C_2H_5Cl, C_3H_7Cl, C_4H_9Cl, — гидратныя производныя (содержащія водяной остатокъ) — $C_2H_5(HO)$, $C_3H_7(HO)$, $C_4H_9(HO)$ и различные другіе дериваты. Всѣ эти вещества могутъ быть расположены на плоскости, въ горизонтальные—генетическіе, и вертикальные—гомологичные ряды:

Углеводороды.	Хлористыя производныя.	Алкоголи.
C_2H_6	C_2H_5Cl	$C_2H_5(HO)$ . . . .
C_3H_8	C_3H_7Cl	$C_3H_7(HO)$ . . . .
C_4H_{10}	C_4H_9Cl	$C_4H_9(HO)$ . . . .
C_nH_{2n+2}	$C_nH_{2n+1}Cl$	$C_nH_{2n+1}(HO)$ . . . .

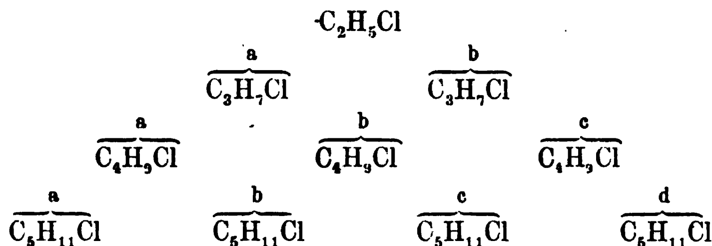
Опредѣленному отношенію по составу дѣйствительно отвѣчаетъ здѣсь извѣстное отношеніе по свойствамъ.

Далѣе, для этихъ веществъ существуютъ изологи, отличающіеся только меньшимъ количествомъ водорода, и находящіеся, по свойствамъ, въ опредѣленномъ отношеніи, какъ къ первымъ веществамъ, такъ и между собою. Если предположить, что всѣ теоретически возможные изологи дѣйствительно существуютъ, то, напримѣръ, для веществъ C_4H_{10}, C_4H_9Cl и $C_4H_9(HO)$ получаются слѣдующіе (горизонтальные) изологичные ряды:

C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	C_4H_4	C_4H_2
C_4H_9Cl	C_4H_7Cl	C_4H_5Cl	C_4H_3Cl	C_4HCl
$C_4H_9(HO)$	$C_4H_7(HO)$	$C_4H_5(HO)$	$C_4H_3(HO)$	$C_4H(HO)$

Генетическіе ряды будутъ теперь идти въ вертикальномъ направленіи, гомологичные же вовсе не даны, и ясно, что, размѣщая тѣла на плоскости, приходится отказаться отъ обозначенія одного рода рядовъ: въ первомъ изъ приведенныхъ примѣровъ нѣтъ рядовъ изологичныхъ, во второмъ—рядовъ гомологичныхъ. Едва ли нужно прибавлять, что, зная составъ какого либо тѣла, легко предвидѣть эмпирическій составъ его гомологовъ и опредѣлить, a priori, какимъ простѣйшимъ членомъ начнется гомологичный рядъ. Напримѣръ, для тѣла $C_3H_2O_4$ низшій гомологъ не

возможенъ, для тѣлъ C_6H_6 (бензолъ) и $C_7H_6O_2$ (бензойная кислота) низшіе, теоретически возможные, гомологи будутъ: C_4H_2 и $C_5H_2O_2$, такъ, что въ генетическихъ рядахъ, заключающихъ вещества съ 2-мя и 3-мя паями угля въ составѣ, будетъ не доставать тѣлъ, соотвѣтствующихъ бензолу и кислотѣ бензойной.—Что касается до высшаго предѣла гомологичныхъ рядовъ, то теорія не указываетъ его: a priori, усложненіе возможно до безконечности.—Количество членовъ въ гетерологичныхъ (генетическихъ) рядахъ опредѣляется разнообразіемъ состава, которое тѣмъ значительнѣе, чѣмъ сложнѣе вещества, составляющія рядъ, и чѣмъ разнообразнѣе составныя части.—Длину рядовъ изологичныхъ обыкновенно легко предвидѣть: очевидно, напримѣръ, что для этилена C_2H_4 возможенъ только одинъ низшій изологъ C_2H_2 и одинъ высшій—C_2H_6 (предѣльное вещество); для бензола C_6H_6, низшій, теоретически возможный, изологъ будетъ C_6H_2, а самый высшій (предѣльный) C_6H_{14} и т. п. (см. § 39). Будущія изслѣдованія рѣшатъ, какіе изъ членовъ разныхъ рядовъ, кажущіеся возможными теоретически, существуютъ на дѣлѣ (срав. § 47). — Понятно, что сохраненіе рядовъ всѣхъ трехъ упомянутыхъ порядковъ возможно только при расположеніи тѣлъ по тремъ направленіямъ, т. е. въ пространствѣ, но и этихъ трехъ направленій достанетъ вполнѣ лишь въ томъ только случаѣ, если каждой формулѣ отвѣчаетъ одно тѣло. Между тѣмъ выше (см. § 44) было замѣчено, что, напримѣръ, для формулы $C_3H_7(HO)$ существуетъ два изомéра, и что, безъ сомнѣнія, они возможны и для большинства другихъ формулъ. Такимъ образомъ, эмпирическая или сокращенная раціональная формула является, во многихъ случаяхъ, представительницей не одного тѣла, а цѣлой группы изомерныхъ веществъ. Между степенью сложности, выражаемой формулой, и количествомъ изомеровъ, по всей вѣроятности, существуетъ извѣстное отношеніе такъ, что, съ увеличеніемъ сложности, правильно и, кажется, весьма быстро возрастаетъ число изомеровъ. Можно представить себѣ, что изомеры, отвѣчающіе всѣмъ членамъ гомологичнаго ряда, взятые вмѣстѣ, составятъ расходящіеся ряды, которыхъ центромъ явится простѣйшее вещество, не имѣющее изомеровъ. Если принять, что, въ гомологичномъ рядѣ тѣлъ $C_nH_{2n+1}Cl$, число изомеровъ увеличивается на одинъ съ усложненіемъ состава на CH_2 и обозначить изомеры буквами, поставленными на верху, то получились бы слѣдующіе ряды:



Очевидно, что для подобныхъ изомеровъ не достанетъ мѣста даже и въ системѣ рядовъ, расположенныхъ по тремъ направленіямъ; очевидно также, что если обращать вниманіе только на эмпирическія формулы веществъ, то извѣстная правильность отношеній по составу будетъ имѣть мѣсто въ этой системѣ и по направленіямъ діагональнымъ, по которымъ также явятся опредѣленные ряды тѣлъ.

Такая рядовая система вмѣститъ только тѣ вещества, въ которыхъ всѣ паи угля соединены непосредственно между собою, но соединенія, заключающія не прямо (посредствомъ многоатомныхъ элементовъ,—кислорода, азота и проч.) соединенные радикалы, останутся внѣ ея.

Сравненіе рядовой системы веществъ, указанное Gerhardt'омъ. 75. Расположеніе тѣлъ въ рядовой классификаціи Gerhardt сравниваетъ съ игрою картъ, разложенною такъ, что всѣ карты одинаковой масти и постепенно увеличивающагося значенія, располагаются одна подъ другой и находятся на одной вертикальной линіи, а рядомъ съ ними, также вертикальными рядами, помѣщены, въ томъ же порядкѣ, карты другихъ мастей. Вертикальный рядъ картъ одной масти, но различнаго значенія, Gerhardt сравниваетъ съ рядами тѣлъ, происходящихъ одно отъ другаго, но обладающихъ различнымъ химическимъ характеромъ (рядами генетическими), а карты различныхъ мастей, но одинаковаго значенія, составляющія горизонтальные ряды, онъ уподобляетъ рядамъ тѣлъ, различныхъ по происхожденію, но имѣющихъ сходный химическій характеръ—рядамъ гомологичнымъ или рядамъ изологичнымъ.—Если нѣкоторыхъ картъ и недоставало бы въ такой системѣ, то ихъ мѣсто тѣмъ не менѣе будетъ извѣстно, и, не видя ихъ, всякій можетъ себѣ составить объ нихъ понятіе. Чтобы дополнить и развить это сравненіе, можно принять, что ряды картъ, расположенные горизонтально, представляютъ гомологичные ряды веществъ,—что на первую игру картъ наложены, съ сохраненіемъ

прежняго порядка, еще нѣсколько игоръ, состоящихъ изъ картъ все меньшаго и меньшаго размѣра такъ, что въ верхней колодѣ будутъ находиться самыя малыя карты. Тогда, лежащія одна на другой карты одинаковой масти и одинаковаго значенія, но размѣра постепенно уменьшающагося, изобразятъ ряды изологичные, которыхъ направленіе будетъ перпендикулярно къ плоскости, образуемой рядами первыхъ двухъ родовъ,—первою игрою картъ. Къ этому необходимо прибавить, что въ такихъ рядахъ, идущихъ по тремъ направленіямъ, извѣстныя отдѣльныя карты должны быть выброшены, потому что въ рядахъ веществъ, особенно—въ изологичныхъ, существуютъ перерывы, пробѣлы, для которыхъ соотвѣтствующія тѣла не только еще не открыты, но вовсе не существуютъ и не могутъ существовать (см. § 74); далѣе, весьма многія отдѣльныя карты отвѣчаютъ не одному веществу, а цѣлой группѣ изомерныхъ (но не метамерныхъ, см. § 44) веществъ. Нѣсколько карточныхъ игоръ, расположенныхъ такимъ образомъ, дѣйствительно представятъ картину классификаціи тѣхъ углеродныхъ соединеній, гдѣ всѣ паи угля непосредственно соединены между собою; для того же, чтобы сравненіе вполнѣ отвѣчало фактамъ, нужно принять еще, что отъ каждой карты можетъ быть отрѣзана болѣе или менѣе значительная часть, и что два, три и болѣе такихъ отрѣзка могутъ опять быть соединены тѣмъ или другимъ способомъ. Отрѣзки разной величины будутъ тогда отвѣчать радикаламъ и остаткамъ, и такъ какъ они могутъ быть взяты отъ картъ не только сходныхъ, но и отъ весьма различныхъ, то очевидно, что сложенныя изъ нихъ составныя карты будутъ, весьма часто, имѣть смѣшанное значеніе, и что двѣ составныя карты, сложенныя изъ одинаковыхъ отрѣзковъ, тѣмъ не менѣе, могутъ еще отличаться, способомъ ихъ соединенія (—натурою паевъ и остатковъ, связывающихъ простые радикалы въ частицѣ).

Значеніе рядовой системы для современной классификаціи. 76. При описаніи, размѣщеніе тѣхъ веществъ, въ частицѣ которыхъ всѣ паи угля непосредственно соединены между собою и которыя, слѣдовательно, помѣщаются въ изложенной рядовой системѣ, не представитъ дальнѣйшихъ затрудненій. Понятно, что изъ этой системы можно брать и описывать въ извѣстномъ порядкѣ, одинъ за другимъ, ряды того или другаго рода, и какъ скоро извѣстенъ порядокъ, въ которомъ происходило это отдѣленіе рядовъ отъ всей системы, то цѣлость послѣдней всегда можетъ быть возстановлена.

Само собою разумѣется, что всего естественнѣе при описаніи сближать тѣ соединенія, которыя представляютъ наибольшую аналогію химическихъ свойствъ, естественно также предпослать описаніе соединеній простѣйшихъ, описанію тѣлъ болѣе сложныхъ и представляющихъ болѣе запутанныя отношенія. Принявъ въ руководство эти соображенія, справедливо будетъ, основываясь на химическомъ сходствѣ гомологовъ и изологовъ, группировать ихъ вмѣстѣ. Такимъ образомъ всегда могутъ быть поставлены рядомъ: гомологичный рядъ предѣльныхъ веществъ, начинающійся простѣйшимъ членомъ; рядъ гомологичный непредѣльныхъ веществъ—ближайшихъ изологовъ тѣлъ перваго ряда; гомологичные ряды дальнѣйшихъ изологовъ по своей эмпирической формулѣ все болѣе и болѣе непредѣльныхъ.

Если представить себѣ рядовую систему, размѣщенную въ пространствѣ такъ, что гомологичные и изологичные ряды идутъ въ горизонтальной плоскости, по двумъ направленіямъ перпендикулярнымъ одно къ другому, а гетерологичные ряды расположены вертикально и перпендикулярно къ плоскости, образуемой рядами первыхъ двухъ родовъ, то понятно, что такое собраніе гомологовъ и изологовъ будетъ, такъ сказать, представлять одинъ изъ горизонтальныхъ пластовъ системы.

Если бы дѣло шло о классификаціи только тѣхъ соединеній, который помѣщаются въ рядовой системѣ, то оставалось бы размѣстить эти пласты въ извѣстной послѣдовательности, одинъ за другимъ, въ общій гетерологичный рядъ. Но этого мало, кромѣ веществъ, принадлежащихъ къ рядовой системѣ, масса тѣлъ, стоящихъ внѣ ея, должна найти раціональныя мѣста въ классификаціи. Понятіе о химическомъ строеніи, объ атомности элементовъ и усложненіи частицъ, отъ нихъ зависящемъ, приходятъ здѣсь на помощь.

Общія основанія современной классификаціи. 77. Химическая классификація будетъ естественна, если главнымъ основаніемъ сближенія однихъ тѣлъ, и раздѣленія другихъ — служитъ аналогія или различіе химической натуры ихъ; а натура эта опредѣляется (см. § 48) натурою составныхъ частей, ихъ количествомъ и химическимъ строеніемъ частицы. Педантически строгое проведеніе этихъ основаній могло бы, правда, сдѣлаться неудобнымъ, и есть случаи, гдѣ необходимо пожертвовать ими, для достиженія большей простоты и ясности, но прилагаемыя къ классификаціи безъ натяжекъ, эти основанія представляютъ, ка-

жется, при настоящемъ состояніи науки, наиболѣе надежную точку опоры. Что касается натуры находящихся въ частицѣ элементовъ, то содержаніе одного изъ нихъ, — углерода, постоянно присутствующаго въ органическихъ соединеніяхъ, естественно не входитъ въ разсчетъ при классифицированіи послѣднихъ. Другіе элементы, соединяясь съ углеродомъ, вносятъ въ происходящія вещества опредѣленный отпечатокъ. Тѣ изъ элементовъ, которые аналогичны между собою, даютъ соединенія аналогичныя, а между тѣмъ извѣстно, что сходство элементовъ проявляется преимущественно въ одинаковой атомности, съ которою обыкновенно соединяется большее или меньшее сходство и другихъ химическихъ признаковъ. Если принять въ разсчетъ, что атомностью элементовъ условливается и возможность опредѣленнаго, характеристическаго усложненія частицъ, то справедливымъ кажется раздѣлить углеродистыя соединенія, прежде всего, по атомности элементовъ, находящихся въ ихъ составѣ.

Углеродныя соединенія одноатомныхъ элементовъ, могутъ быть раздѣлены далѣе, по натурѣ составныхъ частей, на два отдѣла, — на углеводороды и на галоидныя производныя углеводородовъ, содержащія, кромѣ водорода, еще галоидъ, или состоящія только изъ угля и галоида.

Количество непосредственно связанныхъ между собою паевъ углерода имѣетъ, какъ показываютъ факты, мало вліянія на химическій характеръ вещества; почти тоже самое можно сказать и о количествѣ водорода, прямо соединеннаго съ углеродомъ; а такъ какъ, въ углеродныхъ соединеніяхъ одноатомныхъ элементовъ, напримѣръ — въ углеводородахъ, всѣ паи угля необходимо должны быть соединены взаимно, и всѣ паи одноатомнаго элемента — водорода всегда прямо соединены съ углемъ, то углеводороды будутъ всѣ гомологичны или изологичны между собою. Всѣ они находятъ, такимъ образомъ, мѣсто въ изложенной выше рядовой системѣ и, представляя одинъ изъ пластовъ ея, естественно должны быть поставлены вмѣстѣ, подобно гомологамъ и изологамъ вообще.

Количество галоида и его натура обнаруживаютъ извѣстное вліяніе на химическій характеръ веществъ. Согласно этому, галоидныя производныя углеводородовъ могутъ быть различены, по количеству галоида, на хлористыя, двухлористыя и проч., а по натурѣ его, на хлористыя, бромистыя, іодистыя.

Къ галоиднымъ соединеніямъ углеводородовъ удобно могутъ

быть примкнуты тѣла имъ соотвѣтствующія, но содержащія, вмѣсто галоида, группу $(NO_2)'$. Въ самомъ дѣлѣ, эти, такъ называемыя, нитропроизводныя во многомъ отвѣчаютъ соединеніямъ галоиднымъ.

Что касается до химическаго строенія соединеній углерода съ одноатомными элементами, то изъ сказаннаго видно его значительное сходство во всѣхъ этихъ веществахъ. Возможнымъ является здѣсь только, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, различіе распредѣленія одноатомныхъ паевъ относительно паевъ углерода (см. §§ 44 и 46), т. е. случаи настоящей изомеріи. — Но изомеры вообще весьма сходны по химическимъ свойствамъ, и естественно должны быть поставлены рядомъ одинъ съ другимъ такъ, что, для подраздѣленія класса углеродныхъ соединеній одноатомныхъ элементовъ, химическое строеніе является почти неимѣющимъ значенія.

78. Въ органическихъ соединеніяхъ двуатомныхъ элементовъ, углеродъ, частью сродства соединенный съ двуатомнымъ элементомъ, другой частью сродства обыкновенно бываетъ соединенъ съ элементами одноатомными, преимущественно — съ водородомъ, иногда же съ водородомъ и галоидомъ. Согласно этому, соотвѣтственно каждому порядку углеродныхъ соединеній, заключающихъ двуатомный элементъ и водородъ, могутъ существовать еще, также какъ для углеводородовъ, галоидныя производныя, къ которымъ примкнутъ производныя нитрованныя, содержащія группу $(NO_2)'$. — Затѣмъ, углеродистыя соединенія двуатомныхъ элементовъ, по натурѣ этихъ послѣднихъ, распадаются на кислородныя и сѣрнистыя. Какъ тѣ, такъ и другія могутъ быть подвергнуты дальнѣйшему дѣленію по количеству паевъ двуатомнаго элемента, по химическому строенію и проч. Напримѣръ, въ кислородныхъ соединеніяхъ, кислородъ дѣйствуетъ на углеродъ, или половиною своего сродства, между тѣмъ какъ другая насыщена водородомъ, или — всѣмъ сродствомъ своимъ. Въ соединеніяхъ перваго рода (въ гидратныхъ тѣлахъ) будетъ, слѣдовательно, заключаться водяной остатокъ $(H'O'')'$. Въ тоже время простой радикалъ т. е. группа, состоящая изъ непосредственно соединенныхъ между собою паевъ угля, съ прямо къ нимъ присоединенными паями другихъ элементовъ, можетъ состоять или только изъ угля и водорода, или изъ угля, водорода и кислорода, соединеннаго съ углемъ обѣими единицами своего сродства. — Такимъ образомъ, гидратныя соединенія распадутся на тѣла съ углеводородными простыми радикалами или — алкоголи,

и — тѣла съ оксиуглеводородными (содержащими кислородъ), простыми радикалами или — кислоты. Количество водяныхъ остатковъ или, что все равно, атомность простыхъ радикаловъ, съ которыми эти водяные остатки соединены, придаетъ тѣламъ, съ своей стороны, опредѣленныя свойства, и ведетъ къ дѣленію алкоголей и кислотъ, на одноатомныя, двуатомныя, трехатомныя и т. д. Наконецъ, количество кислорода, присоединеннаго къ углю обѣими единицами сродства (находящагося въ простомъ радикалѣ), послужитъ основаніемъ дальнѣйшаго подраздѣленія группы кислотъ.

Другой отдѣлъ кислородныхъ соединеній, въ которыхъ кислородъ весь соединенъ съ углемъ, можетъ быть отличенъ отъ тѣлъ гидратныхъ названіемъ ангидридныхъ веществъ или ангидридовъ. Кислородный пай можетъ здѣсь связывать въ частицу два одноатомныхъ радикала, а если одинъ изъ радикаловъ многоатоменъ, и соединенъ съ нѣсколькими паями кислорода — съ каждымъ одной единицей сродства, то ясно, что могутъ произойти частицы, заключающія три и болѣе радикала, связанныхъ посредствомъ кислорода. — Такимъ образомъ и здѣсь, какъ въ гидратныхъ соединеніяхъ, явится основаніе для новыхъ подраздѣленій, опирающихся на количество кислорода (атомность радикаловъ, участвующихъ въ усложненіи частицы) и на составъ радикаловъ, которые съ нимъ соединены.

Наконецъ, если простые радикалы, находящіеся въ соединеніи съ кислородомъ, многоатомны, то возможнымъ дѣлается случай образованія ангидридо-гидратовъ — веществъ промежуточныхъ между обоими предыдущими отдѣлами, и заключающихъ съ одной стороны, водяные остатки, съ другой — кислородные паи, соединенные обѣими единицами сродства съ углеродомъ, какъ въ ангидридахъ.

Что касается до сѣрнистыхъ соединеній, то сѣра, обладающая способностью присоединять къ себѣ кислородъ въ количествѣ большемъ одного пая, и удерживающая эту способность даже и тогда, когда она соединена съ углеродомъ, дѣлаетъ необходимымъ образованіе еще особой группы тѣлъ (сульфопроизводныхъ), содержащихъ окисленную сѣру.

79. Углеродистыя соединенія элементовъ трехатомныхъ, по натурѣ послѣднихъ, могутъ быть раздѣлены на азотистыя, фосфористыя, мышьяковистыя и пр. По содержанію въ простомъ радикалѣ угля и водорода, или угля, водорода и кислорода, азо-

тистыя соединенія распадутся на амины и амиды; по содержанію въ радикалѣ галоида или водянаго остатка, становится возможнымъ отличать, съ одной стороны, галоидныя производныя аминовъ и галоидныя производныя амидовъ, съ другой — гидратамины и гидратамиды. По атомности радикаловъ, входящихъ въ составъ частицы и условливающихъ присоединеніе большаго или меньшаго количества паевъ азота, амины и амиды могутъ быть раздѣлены на одноатомные, двуатомные (діамины, діамиды), трехатомные (тріамины, тріамиды) и т. д. Наконецъ, въ каждомъ отдѣлѣ аминовъ и амидовъ, по количеству радикаловъ, связанныхъ съ азотомъ, а вмѣстѣ и по количеству водорода, съ нимъ соединеннаго, (амміачнаго водорода), могутъ быть отличены амины или амиды первичные, гдѣ треть азотнаго сродства насыщена углемъ радикала, а двѣ трети водородомъ, — вторичные, гдѣ двѣ трети азотнаго сродства дѣйствуютъ на уголь, а одна треть на водородъ, — третичные, гдѣ водорода прямо соединеннаго съ азотомъ нѣтъ. Далѣе, такъ какъ азотъ и его аналоги могутъ, въ извѣстныхъ случаяхъ, дѣйствовать пятью единицами сродства, какъ это бываетъ въ нашатырѣ NH_4Cl, то для каждаго амина, являются еще соотвѣтствующія соединенія, въ которыхъ насыщены всѣ пять единицъ азотнаго сродства. Особыя группы азотистыхъ соединеній составятъ далѣе, такъ называемыя азо- и діазо-производныя, изъ которыхъ послѣднія вѣроятно содержатъ группу $(NN)''$. Далѣе идутъ соединенія ціанистыя, заключающія группу $(CN)'$ — ціанъ и т. д.

Фосфористыя, мышьяковистыя соединенія и ближайшіе аналоги ихъ, являясь во множествѣ случаевъ аналогичными съ азотистыми соединеніями, обладаютъ той особенностью, что остатки ихъ частицъ особенно склонны играть роль аналогичную роли металловъ, и давать, такимъ образомъ, цѣлые ряды производныхъ, такъ сказать, повторяющихъ металлическія соединенія минеральной химіи.

Производныя эти составятъ отдѣльную группу, а къ нимъ, въ видѣ особой группы, естественно примкнутъ собственно такъ называемыя металлорганическія вещества, заключающіе различные, преимущественно — металлическіе, элементы въ непосредственномъ соединеніи съ углеводородными радикалами. Въ самомъ дѣлѣ, остатки этихъ послѣднихъ, въ большинствѣ случаевъ, также способны образовать ряды производныхъ, близко походящихъ на неорганическія соединенія металловъ.

80. Согласно всему сказанному, классификація органическихъ соединеній, основанная на натурѣ составныхъ частей, на атомности ихъ и на химическомъ строеніи, будетъ имѣть, въ главныхъ чертахъ, слѣдующій видъ:

Классъ I-й. Соединенія углерода съ одноатомными элементами

Группа 1-я. Углеводороды — C_nH_m. —
a) — предѣльные — C_nH_{2n+2}.
b), c) и т. д. — непредѣльные, болѣе удаляющіеся отъ предѣла — C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} и т. д.

Группа 2-я. Галоидныя производныя углеводородовъ, предѣльныя и непредѣльныя — $C_nH_mCl_x$, $C_nH_mBr_x$, C_nCl_m и проч.

Группа 3-я Нитропроизводныя углеводородовъ—$C_nH_m(NO_2)'_x$, $C_n(NO_2)'_m$ и проч.

Классъ II-й. Углеводородистыя соединенія, содержащія двуатомные элементы (кислородъ, сѣру).

A) Соединенія гидратныя, содержащія водяной остатокъ $(HO)'$ или аналогичную съ нимъ группу $(HS)'$.

Группа 1-я. Алкоголи или гидраты углеводородныхъ радикаловъ $\left.\begin{matrix}C_nH_m\\H_x\end{matrix}\right\}O_x$.

a) — одноатомные или моногидраты $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)'\\H\end{matrix}\right\}O$ предѣльные и непредѣльные.

b), c) и т. д. — двуатомные или дигидраты $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$; трехатомные или тригидраты $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, четырехатомные и высшей атомности.

Группа 2-я. Меркаптаны или тіо-алкоголи, или сульфгидраты углеводородныхъ радикаловъ — $\left.\begin{matrix}C_nH_m\\H_x\end{matrix}\right\}S_x$.

Группа 3-я. Галоидныя производныя алкоголей; напримѣръ $\left.\begin{matrix}C_nH_mCl_y\\H_x\end{matrix}\right\}O_x$.

Группа 4-я. Кислоты или гидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ $\left.\begin{matrix}C_nH_mO_y\\H_x\end{matrix}\right\}O_x$.

a) — одноатомныя, одноосновныя, предѣльныя и непредѣльныя $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO)\\H\end{matrix}\right\}O$.

b), c), d) и т. д. — двуатомныя, одноосновныя (съ однимъ паемъ кислорода въ радикалѣ) — $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$; двуатомныя двуосновныя (съ двумя паями кислорода въ радикалѣ) $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$; трехатомныя — $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO_3)\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, высшей атомности, и различной основности, предѣльныя и непредѣльныя.

Группа 5-я. Тіо-производныя кислотъ.

Группа 6-я. Галоидныя производныя и нитропроизводныя кислотъ, различной атомности, основности и предѣльности; напр. $\left.\begin{matrix}C_nH_m(Cl...NO_2)_zO_y\\H_x\end{matrix}\right\}O_x$.

B) Ангидриды или окислы простыхъ радикаловъ, — тѣла, гдѣ кислородъ насыщаетъ углеродное сродство одного (напримѣръ — двуатомнаго) простаго радикала или нѣсколькихъ радикаловъ, соединяя ихъ въ одну частицу.

Группа 7-я. Ангидриды алкоголей (углеводородныхъ радикаловъ) или эфиры простые и смѣшанные.

a) — одноатомные предѣльные и непредѣльные $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)'\\(C_nH_m)'\end{matrix}\right\}O$. —

b), c) и т. д. двуатомные $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)''\\(C_nH_m)''\end{matrix}\right\}O_2$, $(C_nH_m)''O$, трехатомные и высшей атомности.

Группа 8-я. Альдегиды и кетоны, — окислы углеводородныхъ двуатомныхъ радикаловъ, находящіеся въ особомъ отношеніи къ кислотамъ и алкоголямъ.

Группа 9-я, Ангидриды кислотъ, или окислы оксиуглеводородныхъ радикаловъ различ. атомности и предѣльности; напр. $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO)'\\(C_nH_mO)'\end{matrix}\right\}O$, $(C_nH_mO)O$ и пр. Перекиси тѣхъ же радикаловъ.

Группа 10-я. Ангидриды смѣшанные, алкогольно - кислотные или сложные эфиры различной атомности и предѣльности; напримѣръ $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO)'\\(C_nH_m)'\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO_y)''\\(C_nH_m)'_2\end{matrix}\right\}O_2$ и т. п.

Группа 11-я. Ангидридо-гидраты или неполные ангидриды многоатомныхъ радикаловъ, напримѣръ $\left.\begin{matrix}[(C_nH_m)''(HO)']'\\[(C_nH_m)''(HO)']'\end{matrix}\right\}O$ и т. п.

Классъ III-й. Углеродистыя соединенія, содержащія трехатомный или пятиатомный азотъ.

Группа 1-я. Амины, — соединенія азота съ углеводородными радикалами. — Амины одноатомныхъ радикаловъ предѣльныхъ и непредѣльныхъ; — первичные $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$, вторичныя $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)'_2\\H\end{matrix}\right\}N$, третичные $(C_nH_m)'_3N$; ихъ пятиатомныя производныя, напримѣръ $(C_nH_m)'_4NCl$ и пр. Амины двуатомныхъ радикаловъ (діамины), напримѣръ $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ и т. п.; амины трехатомныхъ радикаловъ (тріамины) и проч.; ихъ производныя пятиатомнаго типа азота.

Группа 2-я. Гидратамины. — Амины многоатомныхъ углеводородныхъ радикаловъ, соединенныхъ съ водя-

нымъ остаткомъ; напримѣръ, $[(C_nH_m)''(HO)']H_2N$ и т. п.

Группа 3-я. Амиды или соединенія окси-углеводородныхъ радикаловъ. Амиды одноатомныхъ радикаловъ первичные, вторичные, третичные—предѣльные и непредѣльные, напримѣръ: $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO)'\\ H_2\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO_x)''\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2$ и т. д. Амиды многоатомныхъ радикаловъ, — діамиды, тріамиды и проч.

Группа 4-я. Гидратамиды, — амиды окси-углеводородныхъ радикаловъ, соединенныхъ съ водяными остатками: амидокислоты и аминовыя кислоты различной предѣльности.

Группа 5-я. Имиды, — соединенія двуатомныхъ радикаловъ съ двуатомнымъ остаткомъ $(NH)''$; нитрилы — соединенія трехатомныхъ радикаловъ съ азотомъ N'''.

Группа 6-я. Ціанистыя соединенія, — тѣла заключающія радикалъ $(CN)'$.

Группа 7-я. Азопроизводныя различныхъ соединеній.

Группа 8-я. Діазопроизводныя.

Классъ IV-й. Металлорганическія соединенія.

Группа 1-я. Металлорганическія соединенія одноатомныхъ (калія, натрія) и двуатомныхъ (Zn и др.) элементовъ.

Группа 2-я. Металлорганическія соединенія трех- и пятиатомныхъ элементовъ (P, As, Sb и др.).

Группа 3-я. Металлорганическія соединенія четырехатомныхъ элементовъ (кремнія, олова и свинца).

Группа 4-я. Металлорганическія соединенія четырех- (и шести) атомныхъ элементовъ (S, Se, Te).

Группа 5-я. Металлическія производныя углеводородовъ C_nH_{2n-2}.

ОТНОШЕНІЯ МЕЖДУ ФИЗИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВЕЩЕСТВЪ.

Общая связь между химическими и физическими свойствами. 81. Нельзя сомнѣваться въ томъ, что составъ веществъ и всѣ свойства ихъ, какъ химическія, такъ и физическія, находятся во взаимной причинной связи (см. § 48).—Согласно этому, полное разъясненіе законовъ, управляющихъ дѣятельностью матеріи—ея проявленіями, можетъ быть достигнуто только всестороннимъ изученіемъ всѣхъ свойствъ въ ихъ взаимной зависимости. Къ сожалѣнію, не много еще шаговъ сдѣлали на этомъ пути, который, въ будущемъ, обѣщаетъ полное сліяніе химіи съ физикой, и подчиненіе всѣхъ выводовъ обѣихъ наукъ основнымъ законамъ механики. Въ настоящее время, въ большинствѣ случаевъ, приходится ограничиваться приближеніями или даже намеками.

При нынѣшнемъ развитіи общихъ понятій въ химіи, трудно согласиться съ мнѣніемъ, на сторонѣ котораго еще не давно было большинство ученыхъ, — съ мнѣніемъ, что только изысканія надъ физическими свойствами сложныхъ веществъ могутъ вести къ уясненію взаимныхъ отношеній, въ которыхъ находятся, въ этихъ веществахъ, ихъ составныя части. Но, въ тоже время, нельзя не признать, что изслѣдованіе физическихъ свойствъ имѣетъ, для достиженія упомянутой цѣли, огромное значеніе. Вотъ почему, знакомство съ тѣми, хотя и малочисленными, обобщеніями, къ которымъ успѣли привести эти изслѣдованія, не будетъ лишнимъ послѣ знакомства съ обобщеніями чисто химическими, и можетъ предшествовать изложенію фактовъ, на которые послѣднія обобщенія преимущественно опираются.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, опредѣленныя отношенія между извѣстными физическими и химическими свойствами найдены только

для элементовъ, а для сложныхъ, въ томъ числѣ и для углеродистыхъ веществъ, остаются почти неизвѣстными. Хотя физическія свойства углеродистыхъ веществъ должны быть поставлены здѣсь на первомъ планѣ, но и отношенія, касающіяся элементовъ, не могутъ быть пройдены молчаніемъ: при изученіи тѣлъ сложныхъ, не будетъ лишнимъ все то, что касается свойствъ ихъ составныхъ частей.

Наружныя свойства органическихъ тѣлъ; ихъ состоянія. 82. Обобщеній, указывающихъ на отношенія наружныхъ свойствъ веществъ къ ихъ составу, почти неизвѣстно. Вообще, можно сказать однакоже, что свойства эти, въ органическихъ тѣлахъ, бываютъ болѣе или менѣе сходны, если вещества аналогичны химически и если вѣса ихъ частицъ близки.

Что касается состояній углеродистыхъ соединеній, то, при обыкновенной температурѣ, одни изъ нихъ тверды, другія жидки, третьи газообразны, и это состояніе зависитъ менѣе отъ натуры составныхъ частей и химическаго строенія, чѣмъ отъ величины частицы: при аналогіи первыхъ двухъ моментовъ, вмѣстѣ съ увеличеніемъ вѣса частицы, обыкновенно является въ тѣлахъ стремленіе приближаться отъ газообразнаго состоянія къ жидкому, отъ жидкаго—къ твердому такъ, что газообразное состояніе представляется сравнительно рѣдко, и принадлежитъ только веществамъ весьма малой сложности.—При одинаковомъ вѣсѣ частицы, нѣкоторое вліяніе на состояніе веществъ оказываетъ, повидимому, также и натура извѣстныхъ составныхъ частей; такъ, напримѣръ, если сравнивать вещество съ его производными, въ которыхъ тотъ или другой галоидъ вошелъ на мѣсто водорода, то, по мѣрѣ того, какъ водородъ смѣняется хлоромъ, который, въ свободномъ состояніи, газообразенъ,—бромомъ, который жидокъ,—іодомъ, который твердъ,—въ происходящихъ веществахъ замѣчается наклонность приближаться отъ газообразнаго состоянія къ жидкому, отъ жидкаго къ твердому.—Подобное же явленіе имѣетъ мѣсто, когда натура галоида, замѣщающаго водородъ, остается постоянною, но увеличивается количество его паевъ, входящихъ въ составъ частицы: вещества, представляющія продукты большаго охлоренія или обромленія, чаще бываютъ тверды, нежели производныя, содержащія меньшее количество галоида. Подобныя же явленія замѣчаются при сравненіи кислородныхъ веществъ, съ ихъ сѣрнистыми аналогами, или производныхъ азотистыхъ, съ аналогичными фосфористыми, мышьяковистыми соединеніями.

Твердыя органическія вещества часто являются въ кристаллическомъ состояніи, нѣкоторыя же—преимущественно тѣ, которыя отличаются значительной сложностью частицы—существуютъ только въ аморфномъ видѣ. Кристаллическія формы углеродистыхъ соединеній бываютъ весьма разнообразны, но вообще можно замѣтить, что тѣла, аналогичныя по составу и химическому строенію частицы, нерѣдко кристаллизуются въ одной и той же формѣ,—бываютъ изоморфны.

Для нѣкоторыхъ органическихъ веществъ весьма сходныхъ, почти тожественныхъ въ химическомъ отношеніи, встрѣчается характеристическое отличіе, заключающееся въ появленіи на кристаллахъ полугранныхъ (геміэдрическихъ) плоскостей правыхъ и лѣвыхъ. Присутствіе или отсутствіе этихъ плоскостей совпадаетъ съ особымъ родомъ оптической дѣятельности веществъ,—съ ихъ дѣйствіемъ на поляризованный лучъ свѣта (см. ниже).

Запахъ углеродистыхъ соединеній. 83. Объ отношеніи запаха органическихъ веществъ къ ихъ химическимъ свойствамъ можно сказать не многое. Такъ называемые крѣпкіе, ѣдкіе запахи болѣе или менѣе совпадаютъ со способностью тѣлъ легко обнаруживать ихъ химическую дѣятельность; они принадлежатъ обыкновенно веществамъ, которыя, обладая летучестью, легко вступаютъ въ химическія реакціи. Въ самомъ дѣлѣ, ѣдкимъ запахомъ обладаютъ, напримѣръ, не рѣдко хлорангидриды кислотъ, отличающіеся легкостью, съ которою они вступаютъ въ двойныя разложенія,—простѣйшія непредѣльныя тѣла, характеризующіяся стремленіемъ къ прямому соединенію и т. п.

Опредѣленная аналогія запаха, какъ кажется, условливается во многихъ случаяхъ сходствомъ составныхъ частей: множество тѣлъ, состоящихъ изъ угля, водорода и галоида, пахнутъ сходно: хлороформъ, хлористый этиленъ, бромистый этиленъ и проч.; всѣ почти сѣрнистыя соединенія, въ которыхъ сѣра находится не въ окисленномъ состояніи, имѣютъ непріятный, сильный, упорно сохраняющійся запахъ (меркаптаны и т. п.). Особые характеристическіе запахи часто принадлежатъ тѣламъ, состоящимъ изъ угля, водорода и металла. Замѣчательно, что тѣ изъ производныхъ послѣднихъ веществъ, въ которыхъ металлъ, частью сродства, соединенъ съ кислородомъ, также какъ и углеродистыя вещества, содержащія окисленную сѣру, напротивъ, обыкновенно имѣютъ весьма слабый запахъ или не имѣютъ его вовсе.

Вкусъ углеродистыхъ соединеній. Что касается вкуса углеродистыхъ соединеній, то можно замѣтить, что вещества, обладающія ѣдкимъ запахомъ, часто имѣютъ также и ѣдкій вкусъ. Связь эта понятна, если думать, что какъ то, такъ и другое свойство, условливается химическою дѣятельностію вещества (см. выше).—На вкусъ веществъ имѣетъ, какъ кажется, вліяніе не столько величина ихъ частицы и натура составныхъ частей, сколько аналогія химическаго строенія: многоатомные алкоголи обладаютъ вообще сладкимъ вкусомъ, кислоты—вкусомъ болѣе или менѣе кислымъ, хотя послѣднія, различаясь часто весьма значительно по количеству составныхъ частей, а иногда и по ихъ натурѣ, имѣютъ только ту общую черту, что содержатъ часть кислорода въ простомъ радикалѣ и заключаютъ еще въ своемъ составѣ водяные остатки (см. § 80).

Цвѣтъ углеродистыхъ веществъ. 84. Огромное большинство органическихъ соединеній, въ чистомъ состояніи, бѣло или безцвѣтно. Для тѣхъ органическихъ тѣлъ, которыя окрашены, можно, въ немногихъ случаяхъ, указать на нѣкоторую связь между составомъ и цвѣтомъ; въ другихъ случаяхъ зависимость цвѣта отъ состава остается совершенно загадкой.

Если въ составъ органическихъ веществъ входятъ элементы, дающіе окрашенныя соединенія, и если притомъ элементы эти соединены съ углемъ лишь посредственно, то происходящія вещества удерживаютъ характеристическій цвѣтъ, свойственный соединеніямъ элемента; такъ, напримѣръ, мѣдь и никкель даютъ, съ органическими кислотами, зеленыя соли, хлористая платина и золото образуютъ, съ хлористыми замѣщенными аммоніями, желтыя двойныя соединенія и т. п.—Въ нѣкоторыхъ, такъ сказать, сверхпредѣльныхъ соединеніяхъ, насыщенная частица является соединенною, особымъ, менѣе тѣснымъ образомъ, съ извѣстными паями; присоединеніе этихъ паевъ уже не отвѣчаетъ опредѣленной атомности, и можетъ быть уподоблено присоединенію кристаллизаціонной воды (соприложеніе частицъ). Въ такихъ случаяхъ иногда, паи, присоединенные къ частицѣ, вносятъ въ нее свой характеристическій цвѣтъ; таковы, напримѣръ, соединенія іодистыхъ замѣщенныхъ аммоніевъ (въ которыхъ уже пять единицъ азотнаго сродства насыщены) съ іодомъ, или соединеніе окиси этилена съ бромомъ. Первыя обладаютъ темнымъ цвѣтомъ и особымъ блескомъ, напоминающими іодъ, второе—краснооранжевымъ цвѣтомъ, свойственнымъ брому.—Подобнымъ же образомъ, нѣкоторыя вещества или группы вносятъ въ тѣла, въ извѣстныхъ случаяхъ,

свой опредѣленный оттѣнокъ и тогда, когда образующееся соединеніе не сверх-предѣльно. Напримѣръ, большинство нитропродуктовъ, — тѣлъ содержащихъ группу (NO_2), соединенную съ углеродомъ, отличаются цвѣтомъ болѣе или менѣе желтымъ, а между тѣмъ азотноватый ангидридъ, содержащій азотъ и кислородъ въ этой же пропорціи, имѣетъ оранжевокрасный цвѣтъ (Laurent). Нѣкоторыя изъ сложныхъ веществъ, богатыхъ углеродомъ (гуминовыя вещества), обладаютъ цвѣтомъ темнобурымъ, намекающимъ на присутствіе здѣсь углерода въ состояніи угля. Наконецъ, окрашеніе нѣкоторыхъ органическихъ соединеній, иногда — весьма яркое, является, повидимому, совершенно неожиданно и, при настоящемъ состояніи знаній, кажется совершенно независящимъ отъ химическихъ свойствъ и состава. Такіе случаи весьма разнообразны, и можно сказать общаго, про нѣкоторые изъ нихъ, только то, что съ яркимъ окрашеніемъ нерѣдко совпадаетъ способность вещества прямо соединяться съ водородомъ, и превращаться въ новыя неокрашенныя тѣла, которыя, при окисляющихъ вліяніяхъ, могутъ снова терять водородъ, и переходить въ прежнее окрашенное соединеніе. Часто также сильно окрашены тѣла, въ которыхъ можетъ быть принята замѣна водорода группой (NO).

Плотность паровъ. 85. Постоянное отношеніе между вѣсомъ частицы и плотностью веществъ, взятыхъ въ газообразномъ состояніи, представляетъ, между обобщеніями, касающимися физическихъ свойствъ, наиболѣе важное и наиболѣе изслѣдованное, возвысившееся на степень закона (законъ объемности). Законъ этотъ составляетъ одно изъ важнѣйшихъ пособій для опредѣленія вѣса частицы соединеній и былъ уже изложенъ выше (см. § 26). Исключенія, которыя здѣсь встрѣчаются (см. § 49), весьма малочисленны и, не мѣшая важному значенію закона объемности, могутъ только служить предостереженіемъ отъ излишней довѣрчивости при его приложеніи. Къ сказанному выше, остается здѣсь еще прибавить, что, для элементовъ, исключенія изъ закона объемности встрѣчаются, повидимому, чаще, чѣмъ для сложныхъ тѣлъ. Изученіе ртутныхъ соединеній заставляетъ принять, что металлъ этотъ двуатоменъ и обладаетъ паемъ $Hg'' = 200$, а плотность ртутнаго пара ведетъ къ заключенію, что частица металла вѣситъ также 200, т. е. равняется паю, между тѣмъ какъ, въ большинствѣ случаевъ, частица элементовъ заключаетъ 2 пая. Сказанное о ртути относится также и къ кадмію. Частица кисло-

*

рода, съ точки зрѣнія химическихъ реакцій, можетъ считаться равною одному паю $O'' = 16$; въ самомъ дѣлѣ, эти именно 16 частей представляютъ наименьшее количество кислорода, входящее въ реакціи съ частичными количествами другихъ веществъ, а плотность кислорода ведетъ къ принятію для него частицы $O_2 = 32$, такъ, что показанія химическихъ реакцій и закона объемности, въ этомъ случаѣ, расходятся. Фосфоръ, котораго вѣсъ пая $P = 31$, въ газообразномъ состояніи, и даже при температурахъ весьма высокихъ, оказывается въ 62 раза плотнѣе водорода, т. е. вдвое противъ того, какъ должно бы ожидать, судя по его аналогіи съ азотомъ; частица фосфора, удовлетворяющая закону объемности, будетъ, такимъ образомъ, не P_2 (аналогично азоту, котораго частица $= N_2 = 28$), а $P_4 = 124$; точно также по плотности паровъ мышьяка находимъ, что и частица его$= As_4$.—Плотность паровъ сѣры, которой пай ровно вдвое больше кислороднаго, также долгое время представляла исключеніе: вмѣсто того, чтобы быть вдвое тяжелѣе кислорода, паръ сѣры, при температурахъ около 500°, оказался въ 6 разъ плотнѣе его, и только въ новѣйшее время, опыты, сдѣланные при температурѣ 860° и 1040°, дали цифру, отвѣчающую теоріи.—То, что имѣетъ мѣсто для сѣры, повторяется и для нѣкоторыхъ органическихъ соединеній: пары ихъ пріобрѣтаютъ вполнѣ газообразное состояніе и удовлетворяютъ закону объемности только при температурахъ, лежащихъ значительно выше точки кипѣнія. Примѣромъ такого содержанія можетъ служить уксусная кислота.

Удѣльный вѣсъ жидкихъ и твердыхъ органическихъ соединеній.
86. То, что извѣстно объ отношеніяхъ удѣльнаго вѣса твердыхъ и жидкихъ веществъ къ ихъ составу, позволяетъ угадывать, что отношенія эти подчиняются опредѣленнымъ законамъ, которые, однако, остаются еще неизвѣстными. Подмѣчены только, такъ сказать, отрывки ихъ проявленій, поведшіе къ установленію нѣкоторыхъ правилъ, лишь приблизительно отвѣчающихъ фактамъ. Отношеніе вѣса химической частицы веществъ къ ихъ удѣльному вѣсу (частное изъ вѣса частицы на удѣльный вѣсъ) несетъ названіе удѣльнаго объема тѣлъ, и упомянутыя правила относятся именно къ этимъ удѣльнымъ объемамъ. Что касается твердыхъ веществъ, то малочисленныя, относящіяся къ нимъ, наблюденія позволяютъ только сказать, что тѣла, аналогичныя химически, и преимущественно такія, которыя изоморфны, часто имѣютъ близкіе удѣльные объемы.

Сравненіе удѣльныхъ объемовъ жидкихъ соединеній повело къ болѣе опредѣленнымъ заключеніямъ.—Очевидно, что удѣльные объемы измѣняются съ температурой, и, при выводѣ ихъ, это обстоятельство можетъ быть принимаемо въ разсчетъ различнымъ образомъ. Обыкновенно, для вычисленія удѣльныхъ объемовъ жидкостей, берутъ ихъ плотность при температурѣ кипѣнія, считая эти температуры, при которыхъ упругость паровъ одинакова, соотвѣтствующими (Hermann Kopp). — Результаты сравненій удѣльныхъ объемовъ, найденныхъ такимъ образомъ, ведутъ однакоже, какъ замѣчено выше, только къ приблизительнымъ правиламъ, и подобныя же правила могутъ быть выведены изъ сравненія удѣльныхъ объемовъ, взятыхъ при обыкновенной температурѣ (Менделѣевъ). Изъ сравненія удѣльныхъ объемовъ жидкихъ органическихъ веществъ, оказывается: 1) что тѣла изомерныя и метамерныя имѣютъ обыкновенно близкіе удѣльные объемы; 2) что во многихъ гомологичныхъ рядахъ, вмѣстѣ съ правильнымъ измѣненіемъ состава, правильно измѣняются удѣльные объемы, и вообще — тѣла, аналогичныя химически, оказываются, при одинаковой разности состава, имѣющими одинаковую разность удѣльныхъ объемовъ; 3) что тѣла, которыя могутъ быть разсматриваемы, какъ происшедшія одно отъ другаго замѣщеніемъ 2-хъ паевъ водорода паемъ кислорода, или — наоборотъ, имѣютъ близкіе удѣльные объемы; также близкіе удѣльные объемы принадлежатъ тѣламъ, которыя по составу отличаются такъ, что формула одного = формулѣ другаго + nC — nH_2. Надобно замѣтить, впрочемъ, что всѣ правила эти прилагаются преимущественно лишь къ веществамъ, которыхъ химическія отношенія (вѣроятно и химическое строеніе) болѣе или менѣе сходны. Далѣе, замѣчено также (Менделѣевъ), что, при двойномъ разложеніи, суммы удѣльныхъ объемовъ тѣлъ дѣйствующихъ и тѣлъ происходящихъ бываютъ близки между собою; что, при соединеніи, удѣльный объемъ происходящаго тѣла менѣе суммы удѣльныхъ объемовъ реагирующихъ веществъ, а при разложеніи — наоборотъ (сравн. § 28). Ясно, что эти правильности, касающіяся удѣльныхъ объемовъ, могутъ вести, въ извѣстныхъ случаяхъ, къ приблизительному опредѣленію, a priori удѣльнаго вѣса жидкостей по ихъ составу, — къ заключеніямъ о величинѣ частицы по удѣльному вѣсу, и къ заключеніямъ о химическихъ аналогіяхъ вещества, когда вѣсъ его частицы и удѣльный вѣсъ извѣстны.

Ко всему сказанному можно прибавить, что нѣкоторые химики,

стараясь открыть правильности, относящіяся къ удѣльному вѣсу тѣлъ, принимали вѣсъ воды, для сравненія съ нимъ вѣса равнаго объема другихъ тѣлъ, не за единицу, а за 9 = НО (гдѣ О = 8). Этимъ способомъ полагали яснѣе и проще выразить нѣкоторыя отношенія. Наконецъ, довольно интересно замѣчаніе Playfair'а, касающееся отношенія удѣльнаго вѣса углерода въ различныхъ состояніяхъ, къ вѣсу его пая (С = 12): удѣльный вѣсъ алмаза приблизительно представляетъ $\sqrt{12} = 3{,}46$; удѣльный вѣсъ графита недалекъ отъ $\sqrt[3]{12} = 2{,}29$; а удѣльный вѣсъ древеснаго угля будетъ около $\sqrt[4]{12} = 1{,}87$.

Отношенія между удѣльнымъ вѣсомъ и химическимъ дѣйствіемъ. 86 а. Изъ нѣкоторыхъ наблюденій вытекаетъ опредѣленная зависимость между удѣльнымъ вѣсомъ тѣлъ и ихъ способностью къ реакціямъ. Нѣкоторые газы, напримѣръ, при сильномъ давленіи вступаютъ въ такія реакціи, къ которымъ они неспособны при обыкновенномъ давленіи: сильно сжатый водородъ возстановляетъ нѣкоторые металлы изъ растворовъ (Бекетовъ, Favre); сильно сжатая углекислота осаждаетъ углекислую известь изъ раствора уксуснокислаго кальція (Бекетовъ).

Если сравнивать удѣльные вѣса, принадлежащіе аналогичнымъ элементамъ въ одинаковомъ аггрегатномъ состояніи (жидкомъ или твердомъ), то оказывается, что въ большинствѣ случаевъ элементы, удѣльно болѣе тяжелые, вытѣсняются изъ ихъ соединеній элементами удѣльно болѣе легкими. Можетъ быть, это зависитъ отъ того обстоятельства, что элементы удѣльно болѣе тяжелые (вслѣдствіе того, что разстояніе между ихъ частичками меньше и потому взаимное притяженіе послѣднихъ больше, чѣмъ у удѣльно болѣе легкихъ) — представляютъ большее сопротивленіе отдаленію частичекъ другъ отъ друга, имѣющему мѣсто при химическихъ реакціяхъ, — и, наоборотъ, вслѣдствіе большаго притяженія частичекъ, показываютъ большую склонность являться въ свободномъ состояніи. Вмѣстѣ съ тѣмъ, при сравненіи удѣльныхъ объемовъ различныхъ элементовъ въ ихъ соединеніяхъ съ удѣльными объемами ихъ въ свободномъ состояніи, можно замѣтить, что частички удѣльно болѣе тяжелыхъ элементовъ, при вступленіи ихъ въ какое либо химическое соединеніе, болѣе раздвинуты, а слѣдовательно и соединенію можетъ представляться большее сопротивленіе (Бекетовъ) [1].

---

[1]) Опираясь на предположеніе, что при всякой химической реакціи поверх-

Вліяніе величины пая на устойчивость соединеній. 86b. Только что разобранныя соотношенія могутъ быть измѣнены вліяніями другаго рода. Такъ какъ тѣла соединяются одно съ другимъ въ неравныхъ по вѣсу количествахъ, а въ эквивалентныхъ, то вышеупомянутыя измѣненія въ разстояніи частичекъ распространяются при соединеніи на неравныя массы матеріи, и, поэтому, можетъ потребоваться большая затрата силы для того, чтобы раздвинуть другъ отъ друга частички тѣла съ большимъ эквивалентомъ и удерживать ихъ въ этомъ раздвинутомъ состояніи во все время существованія соединенія. Если величина эквивалентовъ соединяющихся элементовъ весьма различна, то и упомянутая затрата силы можетъ быть весьма различной, и этимъ различіемъ можетъ быть ослаблена прочность соединенія. Сообразно съ этимъ, соединенія такихъ элементовъ, которыхъ вѣса эквивалентовъ приблизительно равны, обладаютъ часто большею прочностью (Бекетовъ), и это обстоятельство иногда можетъ до нѣкоторой степени скрыть вышеупомянутое значеніе плотности.

Расширеніе отъ теплоты. 87. Изъ сказаннаго въ предыдущихъ параграфахъ видно, какъ важно знакомство съ величиною расширенія тѣлъ отъ теплоты. Только зная коэффиціентъ расширенія, можно, напримѣръ, судить объ удѣльныхъ объемахъ при различныхъ температурахъ [1]. — Въ совершенно газообразномъ состояніи, всѣ вещества простыя или сложныя, и при всѣхъ температурахъ, расширяются одинаково, другими словами — расширеніе газовъ не зависитъ отъ ихъ натуры или состава, оно находится всегда въ прямомъ отношеніи къ возвышенію температуры. Само собою разумѣется, что давленіе, подъ которымъ происходитъ расширеніе газовъ, должно быть, при этомъ, постоянно и одинаково. Опыты показали, что опредѣленное количество газа, если давленіе остается постояннымъ, при возвышеніи темпера-

---

ности реагирующихъ тѣлъ должны быть равны, Maumené пытался установить правило, по которому вѣса реагирующихъ тѣлъ пропорціональны ихъ удѣльнымъ вѣсамъ. Поэтому относительное количество входящихъ въ реакцію частицъ должно было-бы быть опредѣленнымъ, и такъ какъ это количество въ большинствѣ случаевъ не показываетъ простаго отношенія, отвѣчающаго образованію главнаго продукта реакціи, то кромѣ образованія главнаго продукта должно было бы быть вызвано образованіе другихъ продуктовъ, приписываемыхъ обыкновенно второстепеннымъ реакціямъ.

[1]) Во всѣхъ случаяхъ, касающихся измѣренія температуры, за нормальный термометръ, принимается термометръ воздушный. Указанія на градусы, въ этомъ сочиненіи относятся къ стоградусной скалѣ.

туры на 1°, расширяется на $^1/_{273}$ = 0,00366 своего объема, т. е. коэффиціентъ расширенія газовъ для одного градуса = 0,00366. Такимъ образомъ, если объемъ опредѣленнаго количества газа, при температурѣ 0° и опредѣленномъ давленіи, принять за единицу, то при возвышеніи температуры на t градусовъ увеличенный объемъ подъ тѣмъ же давленіемъ V_t будетъ:

$$V_t = 1 + 0{,}00366\ t°.$$

Необходимо замѣтить, впрочемъ, что хотя въ обыкновенныхъ случаяхъ и принимается одинъ и тотъ же коэффиціентъ расширенія для всѣхъ газовъ, но это не вполнѣ точно: различіе коэффиціентовъ расширенія, хотя весьма малое, существуетъ и для постоянныхъ газовъ, а газы, способные быть превращенными въ жидкости, вообще имѣютъ коэффиціентъ расширенія большій, чѣмъ газы постоянные. — Расширеніе твердыхъ и жидкихъ веществъ бываетъ неравномѣрно, при различныхъ температурахъ, и неодинаково для различныхъ веществъ, такъ что между нимъ и составомъ веществъ до сихъ поръ не открыто ни какой зависимости. Вообще расширеніе идетъ тѣмъ быстрѣе, чѣмъ выше температура. Коэффиціентъ расширенія жидкостей, при температурахъ, лежащихъ ниже ихъ точки кипѣнія, менѣе значительный, чѣмъ коэффиціентъ расширенія газовъ, — при температурахъ, лежащихъ выше точки кипѣнія, при которыхъ вещество сохраняетъ жидкое состояніе только въ силу увеличеннаго давленія,— возрастаетъ до того, что становится значительно большимъ коэффиціента расширенія газообразныхъ тѣлъ (Drion, Андреевъ).— Такимъ образомъ, расширеніе жидкостей, кипящихъ при низкой температурѣ, напримѣръ — сѣрнистаго ангидрида, сгущеннаго въ жидкость, и т. п., превышаетъ величину расширенія газовъ, уже при температурахъ недостигающихъ 100°.— Такъ какъ расширеніе жидкостей неравномѣрно, то зависимость объемовъ одного и того же количества жидкости, взятой при различныхъ температурахъ, не можетъ быть выражена приблизительно такою простою формулою, какъ для газовъ. Если объемъ жидкости при 0° принять за единицу, то, для выраженія этой зависимости, выводится изъ опытовъ слѣдующая формула:

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

гдѣ V_t представляетъ искомый объемъ при температурѣ t, а *a*, *b* и *c* — величины постоянныя, различныя для разныхъ тѣлъ

Значеніе *a*, *b* и *c* должно быть опредѣлено для каждаго тѣла опытами.

Температура плавленія и застыванія. 88. Отношенія, о которыхъ говорено было выше, между молекулярнымъ состояніемъ органическихъ веществъ при обыкновенной температурѣ и ихъ составомъ, сохраняются, болѣе или менѣе, и при измѣненіи температуры. Нѣкоторыя вещества, какъ напримѣръ, алкоголи, съ низкимъ вѣсомъ частицы, не переходятъ въ твердое состояніе даже и при температурахъ весьма низкихъ, для нихъ извѣстно только жидкое и газообразное состояніе; для другихъ тѣлъ, извѣстно состояніе жидкое и твердое, но они лишены способности превращаться въ паръ — улетучиваться безъ разложенія; третьи соединенія существуютъ только въ твердомъ видѣ, и не могутъ ни плавиться, ни испаряться; нѣкоторыя тѣла, наконецъ, способны являться во всѣхъ трехъ видахъ — твердомъ, жидкомъ и газообразномъ. Разстояніе температуры плавленія или застыванія отъ температуры кипѣнія, у этихъ послѣднихъ веществъ, бываетъ весьма различно, такъ что нѣтъ возможности указать на опредѣленное отношеніе между нимъ и составомъ: нѣкоторыя тѣла и кипятъ, и застываютъ трудно, другія, наоборотъ, не смотря на низкую точку кипѣнія, переходятъ сравнительно легко въ твердое состояніе. Относительно температуры плавленія и застыванія органическихъ веществъ замѣчено вообще, что, для тѣлъ гомологичныхъ, она возвышается съ увеличеніемъ вѣса частицы. У изологовъ, вмѣстѣ съ увеличеніемъ количества угля относительно водорода, точка плавленія, повидимому, также возвышается. При этомъ необходимо замѣтить, что иногда, и преимущественно для тѣлъ меньшей сложности, встрѣчаются рѣзкія исключенія изъ перваго правила: напримѣръ, муравейная кислота застываетъ около — 1°, уксусная — около + 16°, а бутириновая — ниже — 20°. — Довольно интересныя отношенія, касающіяся температуры застыванія, встрѣчаются, повидимому, между нѣкоторыми настоящими изомерами (§ 44); судя по аналогіи, настоящій бутильный алкоголь долженъ превращаться въ твердое состояніе лишь при температурѣ весьма низкой, но существуетъ изомеръ его, способный сохранять кристаллическій видъ, даже при температурѣ, лежащей около + 20°. Весьма малое количество примѣси иногда имѣетъ значительное вліяніе на способность веществъ сохранять твердое состояніе: только что названный изомеръ бутильнаго алкоголя, также какъ и фенолъ (фениловый

алкоголь), имѣющій въ чистомъ состояніи, при температурѣ около + 30°, кристаллическій видъ, остаются жидкими при 0°, какъ скоро есть въ нихъ слѣды воды; подобнымъ же образомъ малая примѣсь воды къ уксусной кислотѣ дѣлаетъ ее весьма трудно застывающею.

Ко всему сказанному нужно прибавить, что температура плавленія и застыванія, въ большинствѣ случаевъ, не бываетъ одна и та же, и что есть не мало случаевъ, при которыхъ вещество можетъ быть охлаждено ниже температуры застыванія и не застываетъ: вода можетъ быть, при извѣстныхъ условіяхъ, охлаждена ниже 0°, не замерзая, растворы солей могутъ быть пересыщены и т. п. Далѣе, какъ температура плавленія, такъ и температура застыванія измѣняются съ измѣненіемъ давленія: увеличеніе давленія повышаетъ ихъ, какъ скоро при переходѣ тѣла, изъ твердаго состоянія въ жидкое, объемъ его увеличивается. Извѣстно, что исключеній изъ этого послѣдняго правила мало, и самое рѣзкое и важное изъ нихъ представляетъ вода.— Выше замѣчено было, что, для тѣлъ твердыхъ и жидкихъ, съ повышеніемъ температуры вообще увеличивается быстрота расширенія; но кромѣ того, въ моментъ перехода веществъ изъ твердаго состоянія въ жидкое, обыкновенно, происходитъ весьма значительное увеличеніе объема.

Температура кипѣнія. 89. Зависимость температуры кипѣнія веществъ отъ ихъ состава представляетъ правильности довольно опредѣленныя, но и здѣсь еще не открыто общаго закона. Обыкновенно берутъ температуры кипѣнія подъ давленіемъ въ 760 миллиметровъ, но нѣтъ причины думать, чтобы это, такъ называемое, нормальное давленіе было то, при которомъ законъ, управляющій отношеніями температуры кипѣнія къ составу, выражался всего проще, — чтобы различныя вещества, во время кипѣнія подъ этимъ постояннымъ давленіемъ, находились въ аналогичныхъ, соотвѣтствующихъ состояніяхъ. Кромѣ того, опыты показали, что температура кипѣнія, также какъ температура плавленія, зависитъ отъ побочныхъ причинъ, — отъ молекулярныхъ вліяній тѣлъ, находящихся въ прикосновеніи съ кипящимъ веществомъ. Нѣкоторыя жидкости могутъ, даже въ обыкновенныхъ сосудахъ, быть нагрѣты до температуры выше той, при которой ихъ паръ производитъ давленіе, превышающее нормальное давленіе атмосферы; въ такихъ случаяхъ сотрясеніе, введеніе въ массу жидкости твердыхъ веществъ, или пузырьковъ газа, обык-

новенно вдругъ производитъ обильное отдѣленіе паровъ. Нѣкоторыя жидкія или расплавленныя вещества, находясь окруженными со всѣхъ сторонъ другими жидкостями, могутъ быть, не застывая, охлаждены значительно ниже точки застыванія, или нагрѣты гораздо выше температуры кипѣнія и не кипятъ (Dufour).

Сравнивая точки кипѣнія разныхъ органическихъ веществъ, приходятъ къ заключенію, что вещества болѣе простаго состава кипятъ легче: въ гомологичныхъ рядахъ, усложненіе состава на CH_2, сопровождается, въ большей части случаевъ, возвышеніемъ температуры кипѣнія на 12°, 15°, 19° или около того. Разность эта для каждаго гомологичнаго ряда обыкновенно бываетъ постоянна. Натура составныхъ частей и относительное количество ихъ также оказываетъ опредѣленное вліяніе на температуру кипѣнія: вообще замѣчено, что увеличеніе количества углерода и кислорода, когда количество другихъ составныхъ частей не измѣняется, повышаетъ точку кипѣнія, увеличеніе количества водорода, напротивъ, понижаетъ ее. Аналогичные элементы, замѣняя одинъ другой, дѣйствуютъ на температуру кипѣнія опредѣленнымъ образомъ: напримѣръ, хлористыя соединенія кипятъ легче бромистыхъ, бромистыя — легче іодистыхъ. Химическое строеніе имѣетъ также извѣстное вліяніе на точку кипѣнія: метамеры и изомеры кипятъ обыкновенно при различныхъ температурахъ. Тѣла, содержащія одинаковое количество паевъ углерода, кипятъ труднѣе, если всѣ эти паи соединены между собою непосредственно [1], и — легче, когда они связаны многоатомными паями другихъ элементовъ.

Вообще, если сравнивать аналогичныя тѣла, то одинаковому различію состава или химическаго строенія, соотвѣтствуютъ одинаковыя разности точекъ кипѣнія. Понятно, что это послѣднее правило имѣетъ часто весьма важное практическое значеніе; напр., при сужденіи о величинѣ частицы. — Надобно также замѣтить, что здѣсь приблизительно справедливо правило, подобное

---

[1]) При такомъ непосредственномъ соединеніи углеродныхъ паевъ, химическое строеніе частицы оказываетъ значительное вліяніе на температуру кипѣнія: тѣ изъ изомерныхъ частицъ, въ которыхъ большее число углеродныхъ паевъ связано непосредственно съ большимъ количествомъ водорода, обыкновенно, имѣютъ низшую точку кипѣнія; напр., $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ менѣе летучъ, чѣмъ $CH(CH_3)_3$

высказанному выше относительно удѣльныхъ объемовъ: при двойныхъ разложеніяхъ, сумма температуръ кипѣнія дѣйствующихъ тѣлъ приближается къ суммѣ температуръ кипѣнія тѣлъ происходящихъ.

Правила эти, однакоже, приблизительно справедливы не для всѣхъ органическихъ веществъ; такъ, напримѣръ, въ гомологичномъ рядѣ немногихъ до сихъ поръ извѣстныхъ (можетъ быть не вполнѣ аналогичныхъ другъ другу) двуатомныхъ алкоголей (гликоловъ) точка кипѣнія не возвышается съ усложненіемъ частицы на CH_2, а, напротивъ, понижается — для нѣкоторыхъ членовъ на 5°, для другихъ — на 7° и 8°. Если подобныя исключенія до сихъ поръ еще рѣдки, то легко быть можетъ, что это зависитъ только отъ недостатка наблюденій, относящихся къ тѣламъ высшей атомности. Во всякомъ случаѣ, оно достаточно указываетъ на то, какъ еще мало походятъ найденныя правильности на настоящій законъ.

Особеннаго вниманія, и преимущественно въ практическомъ отношеніи, заслуживаетъ также то обстоятельство, что нѣкоторыя смѣси не могутъ быть раздѣлены перегонкой и даже иногда могутъ имѣть постоянную температуру кипѣнія: смѣсь частицы бромистаго этилена ($C_2H_4Br_2$) съ частицей бромистаго пропилена ($C_3H_6Br_2$) обладаетъ постоянною точкою кипѣнія, лежащею между точками кипѣнія обоихъ веществъ, взятыхъ въ чистомъ состояніи (Bauer); смѣсь виннаго алкоголя съ углесѣрою, содержащая 8% послѣдняго тѣла, перегоняется, не раздѣляясь, а если большее количество углесѣры смѣшать съ небольшимъ количествомъ алкоголя и перегонять, то не смотря на то, что температура кипѣнія углесѣры значительно ниже температуры кипѣнія алкоголя, этотъ послѣдній успѣваетъ перегнаться весь прежде, чѣмъ перешло все количество жидкости; такимъ образомъ, въ извѣстный моментъ перегонки, въ остаткѣ получается чистая углесѣра (Berthelot); изъ смѣси этиламина, ди-этиламина и три-этиламина, послѣдній, наименѣе летучій, при перегонкѣ, переходитъ первымъ, если количество его и не особенно сильно преобладаетъ надъ другими (C. Lea) [1]). По всей вѣроятности, и раздѣ-

[1]) Относительныя количества жидкости, переходящей первою при перегонкѣ смѣси, стоятъ въ зависимости отъ ея процентнаго содержанія въ смѣси, ея взаимнаго частичнаго дѣйствія и отъ плотности и упругости ея паровъ при данной температурѣ кипѣнія. Если принимать въ разсчетъ только два послѣднихъ обстоятельства, то количество перегоняющейся жидкости являлось бы произведеніемъ плотности на упругость пара. Такъ какъ въ органическихъ

леніе многихъ другихъ смѣсей не можетъ быть достигнуто перегонкой.

Теплоемкость. 90. За исключеніемъ постоянныхъ газовъ (см. слѣд. §), одинаковыя по вѣсу количества веществъ требуютъ различнаго количества теплоты, для возвышенія температуры на одно и тоже число градусовъ. Принимая за единицу количество тепла, возвышающее на 1° температуру единицы по вѣсу воды, сравниваютъ съ нимъ количества теплоты, возвышающія на 1° температуру вѣсовой единицы другихъ тѣлъ, и эти послѣднія количества тепла называютъ удѣльною теплотою или теплоемкостью веществъ. Если сравнивать количества теплоты, возвышающія на 1°, не температуру равныхъ количествъ по вѣсу, а температуру частичныхъ количествъ сложныхъ тѣлъ, — частичную теплоемкость, то обнаруживаются нѣкоторыя правильности. Такимъ образомъ замѣчено, для органическихъ тѣлъ аналогичнаго состава, что вообще, съ увеличеніемъ вѣса химической частицы, частичная теплоемкость возрастаетъ, что, при двойныхъ разложеніяхъ, сумма частичныхъ теплоемкостей дѣйствующихъ веществъ приближается къ суммѣ частичныхъ теплоемкостей тѣлъ происходящихъ.

Гораздо важнѣе заключенія, къ которымъ ведутъ наблюденія надъ теплоемкостью элементовъ, взятыхъ въ пайныхъ количествахъ. Зная теплоемкость вѣсовой единицы, и назвавъ ее C, находятъ пайную теплоемкость изъ пропорціи:

$$1 : C = P : X$$

гдѣ P вѣсъ пая. Отсюда $X = CP$, т. е. пайная теплоемкость будетъ произведеніе вѣса пая на теплоемкость единицы. Опыты показали, что пайная теплоемкость элементовъ, взятыхъ въ твердомъ состояніи, приблизительно одна и таже (около 6,4). Прежде полагали, что пай нѣкоторыхъ элементовъ обладаетъ теплоемкостью вдвое меньшею, но нынѣ уже, для многихъ изъ нихъ, есть и химическіе доводы, требующіе удвоенія пая, — говорящіе въ пользу многоатомности этихъ элементовъ. Такимъ образомъ, пайная теплоемкость сдѣлалась важнымъ пособіемъ при сужденіи о настоящей величинѣ пая элементовъ, а удвоеніе многихъ паевъ, доставивъ возможность приложить къ тѣламъ минеральнымъ обоб-

---

соединеніяхъ, по большей части, большей упругости пара отвѣчаетъ меньшая его плотность, то, очевидно, раздѣленіе ихъ дробной перегонкой вслѣдствіе этого довольно часто должно быть затруднительнымъ (Wanklyn, Berthelot).

щенія, выработанныя въ органической химіи, помогло окрѣпнуть убѣжденію, что законы химическихъ явленій, какъ для органическихъ, такъ и минеральныхъ веществъ, одни и тѣже.

Ко всему сказанному, можно прибавить, что теплоемкость веществъ вообще увеличивается съ возвышеніемъ температуры и что, быть можетъ, упомянутыя правильности выразились бы яснѣе, еслибы извѣстно было, какія температуры, при опредѣленіи теплоемкостей, должны считаться соотвѣтствующими для различныхъ веществъ.

90а. Величина теплоемкости пая = 6,4 (ср. стр. 109) имѣетъ мѣсто для большей части элементовъ, но не для всѣхъ. Слѣдующіе элементы, взятые въ твердомъ состояніи, обладаютъ, по Н. Корр'у, меньшею пайною теплоемкостью: сѣра и фосфоръ (около 5,4), фторъ (около 5), кислородъ (около 4), кремній (около 3,8), боръ (около 2,7), водородъ (около 2,3), углеродъ (около 1,8).—Разумѣется, не всѣ пайныя теплоемкости могутъ быть опредѣлены прямымъ путемъ; можно, однако, принять за правило, довольно общее (Н. Корр), что пайныя теплоемкости (вѣрнѣе — частичныя теплоемкости) сложныхъ тѣлъ равны суммѣ теплоемкостей находящихся въ частицѣ паевъ, и поэтому пайныя теплоемкости элементовъ могутъ быть вычислены по частичной теплоемкости ихъ твердыхъ соединеній даже и тогда, когда самъ элементъ не извѣстенъ въ твердомъ состояніи. Напр., дѣйствительно, оказалось, что частичная теплоемкость, вычисленная для твердой воды по ея соединеніямъ, вполнѣ отвѣчаетъ найденной опытомъ для льда.—Химическое строеніе не оказываетъ никакого вліянія на величину частичной теплоемкости: величина эта зависитъ только отъ эмпирическаго состава; также и аналогичныя соединенія обладаютъ различными частичными теплоемкостями, коль скоро число находящихся въ нихъ элементарныхъ паевъ различно.

Скрытая теплота. 91. Въ предыдущемъ параграфѣ не было упомянуто, что теплоемкость находится въ опредѣленномъ отношеніи къ измѣненію, претерпѣваемому объемомъ вещества, подлежащаго перемѣнѣ температуры. Тамъ, гдѣ это измѣненіе объема значительно, какъ, напримѣръ, у тѣлъ газообразныхъ, теплоемкость значительно измѣняется, смотря по тому, расширяется ли газъ свободно при возвышеніи температуры, или онъ удерживается въ прежнемъ объемѣ; т. е. — какъ говорятъ — находится ли онъ подъ постояннымъ давленіемъ или при постоян-

номъ объемѣ. При послѣднемъ условіи, теплоемкость бываетъ меньше, и разность этихъ двухъ теплоемкостей представляетъ то количество теплоты, которая, при первомъ условіи, не производя возвышенія температуры, является причиною увеличенія объема, это будетъ скрытая теплота расширенія [1]). Понятіе это вполнѣ уясняется механическою теоріею тепла (см. сноску): при нагрѣваніи подъ постояннымъ объемомъ остается въ экономіи та работа, которая, при нагрѣваніи подъ постояннымъ давленіемъ, выражается расширеніемъ и несетъ названіе внѣшней работы. При сообщеніи теплоты газамъ, находящимся подъ постояннымъ давленіемъ, часть ея идетъ на то измѣненіе состоянія вещества, которое проявляется возвышеніемъ температуры, другая — выражается въ видѣ наружной работы. Скрытая теплота расширенія, очевидно, будетъ ничто иное, какъ переходъ извѣстной части работы изъ формы термической въ другую форму. — При сообщеніи теплоты тѣламъ, въ которыхъ частицы обнаруживаютъ извѣстное сцѣпленіе, часть тепла переходитъ еще въ такъ называемую внутреннюю работу, уменьшающую это сцѣпленіе и приближающую тѣло къ состоянію совершеннаго газа, при которомъ сцѣпленіе = 0.

[1]) Величина дѣйствія силы выражается количествомъ работы, которую сила производитъ, и такъ какъ работа можетъ быть всегда сравнена съ поднятіемъ извѣстной тяжести на опредѣленную высоту, то за единицу работы обыкновенно принимаютъ килограммометръ, т. е. поднятіе одного килограмма на высоту одного метра. Если извѣстное количество работы, напр., паденіе опредѣленной тяжести съ опредѣленной высоты, употребляется для того, чтобы поднять другую тяжесть, то, какъ извѣстно, количество получаемой работы почти всегда бываетъ, повидимому, менѣе количества работы употребленной; на самомъ же дѣлѣ, во всѣхъ подобныхъ случаяхъ, кромѣ той получаемой работы, которая прямо можетъ быть измѣрена, развиваются еще теплота или электричество, т. е. часть работы переходитъ въ новую форму, которая проявляется не движеніемъ тѣла въ пространствѣ, но представляетъ, безъ сомнѣнія, особый родъ движенія матеріи внутри массы тѣла. Такимъ образомъ, работа лишь видоизмѣняется, никогда не тратясь, что и составляетъ законъ сохраненія силъ. Прямыми опытами доказано, что вездѣ, гдѣ расходуется около 425 единицъ (килограммометровъ) работы, не производя никакого дѣйствія, кромѣ термическаго, развивается единица (calorie) тепла, т. е. количество, способное возвысить на 1° температуру одного килограмма воды. Это постоянное отношеніе носитъ названіе механическаго эквивалента теплоты; воззрѣніе же на теплоту, какъ работу, съ его слѣдствіями, составляетъ механическую теорію теплоты (см. Verdet, Exposé de la théorie méchanique de la chaleur; Тиндаль: Теплота, какъ родъ движенія).

Если состоянiе постоянныхъ газовъ и не вполнѣ подходитъ къ такому идеально-совершенному газообразному состоянiю, то, тѣмъ не менѣе, они близки къ нему, и внутренняя работа можетъ считаться для нихъ не существующею. Понятно, что, въ такомъ предположенiи, при нагрѣванiи одного и того-же количества газа до одной и той-же температуры, одинъ разъ — подъ постояннымъ давленiемъ, другой—при постоянномъ объемѣ, останется, въ послѣднемъ случаѣ, сохраненнымъ все количество теплоты, производящее, въ первомъ случаѣ, наружную работу. Но работа эта можетъ быть измѣрена, и при выраженiи ея въ единицахъ работы, а теплоты, оставшейся въ экономiи, въ единицахъ теплоты, — между обоими числами должно быть получено отношенiе, отвѣчающее механическому эквиваленту теплоты. Такiя опредѣленiя дѣйствительно сдѣланы и дали для этого эквивалента цифру, тожественную съ найденною прямыми опытами. — Любопытно также заключенiе, къ которому ведетъ механическая теорiя тепла, если принять въ разсчетъ коэффицiентъ расширенiя газовъ, равный для 1°, какъ было указано выше, $= {}^1/_{273}$. При опредѣленной температурѣ, газъ производитъ опредѣленное давленiе, и можетъ быть разсматриваемъ, какъ запасъ силы, измѣняющiйся пропорцiонально температурѣ; онъ увеличивается, и давленiе возрастаетъ для каждаго градуса на ${}^1/_{273}$. — Ясно, что, при пониженiи температуры до — 273°, запасъ силы сдѣлается = 0, и газъ не будетъ болѣе производить давленiя, не будетъ имѣть стремленiя расширяться (Verdet). — Температура—273° несетъ названiе абсолютнаго нуля температуры.

Нужно прибавить ко всему сказанному, что выводъ объ отсутствiи внутренней работы въ тѣлахъ газообразныхъ вообще справедливъ только приблизительно, но приближенiе это весьма значительно для газовъ постоянныхъ, между тѣмъ какъ для газовъ, способныхъ быть превращенными въ жидкости, являются, напротивъ, большiя уклоненiя.

92. Въ тѣлахъ не газообразныхъ, между частицами вещества, существуетъ сцѣпленiе — зависимость, вслѣдствiе которой частицы, или удерживаются въ опредѣленномъ взаимномъ положенiи (въ твердыхъ тѣлахъ), или, двигаясь болѣе или менѣе свободно одна около другой, оказываютъ однакоже извѣстное сопротивленiе при удаленiи ихъ другъ отъ друга (въ жидкостяхъ капельныхъ). Чтобы побѣдить эту зависимость частицъ, нужна опредѣленная внутренняя работа, нужно употребленiе извѣстнаго ко-

личества теплоты. Такимъ образомъ, при нагрѣваніи, тѣла переходятъ изъ твердаго состоянія въ жидкое — плавятся, изъ жидкаго состоянія въ газообразное — испаряются, причемъ опредѣленное количество работы, сообщенное частицамъ вещества, теряетъ свою термическую форму, дѣлается скрытою теплотою плавленія или скрытою теплотою испаренія. Отношенія первой къ составу веществъ пока еще не замѣчено, что же касается второй, то есть нѣкоторыя указанія на то, что она возрастаетъ вмѣстѣ съ возвышеніемъ точки кипѣнія. Очевидно, что для тѣлъ жидкихъ и твердыхъ, также какъ и для тѣлъ газообразныхъ, должна существовать еще скрытая теплота расширенія, — теплота, переходящая въ наружную работу, но наблюденій, относящихся къ этому предмету, не существуетъ.

Только при знакомствѣ съ механическимъ значеніемъ теплоты, уясняется вполнѣ, какъ это видно изъ сказаннаго, понятіе о теплоемкости. Между тѣмъ, какъ теплота, сообщаемая свободно расширяющемуся, совершенному газу, частью производитъ наружную работу, частью возвышаетъ температуру, теплота, сообщаемая твердому или жидкому тѣлу (также свободно расширяющемуся, какъ это бываетъ обыкновенно), производитъ три дѣйствія:— наружную работу, возвышеніе температуры и работу внутреннюю. Понятно, что если и не обращать здѣсь вниманія на первую, то, тѣмъ не менѣе, въ понятіи о теплоемкости веществъ, заключается понятіе о количествѣ тепла, нужнаго для полученія двухъ различныхъ результатовъ—возвышенія температуры и внутренней работы. Отношеніе между количествомъ тепла, переходящаго въ послѣднюю, и между натурою веществъ вообще остается неизвѣстнымъ; но есть основаніе полагать, что количество тепла, собственно производящаго возвышеніе температуры, одинаково для всѣхъ тѣлъ, взятыхъ въ равныхъ количествахъ по вѣсу. Принимая во вниманіе это послѣднее обстоятельство и равенство пайныхъ теплоемкостей твердыхъ элементовъ (см. § 90), приходится заключить, что чѣмъ больше вѣсъ пая элементовъ, тѣмъ менѣе внутренняя работа, происходящая въ нихъ, при нагрѣваніи до одной и той же температуры.

Термическія явленія при химическихъ реакціяхъ. 93a. Особенно интересны и важны термическія явленія, сопровождающія химическія превращенія тѣлъ: почти при всякомъ химическомъ взаимнодѣйствіи или развивается, или поглощается теплота. Для измѣренія количества теплоты, отдѣляющагося или поглощающагося

при реакціи между опредѣленными, выраженными въ извѣстныхъ вѣсовыхъ единицахъ, тѣлами, принимаютъ за единицу (calorie) то количество теплоты, которое необходимо для повышенія температуры той же вѣсовой единицы воды на 1°. Сдѣлано весьма много опредѣленій, относящихся къ этому предмету, но добытые ими факты могутъ считаться только приблизительными, такъ какъ опыты сопряжены здѣсь съ различными затрудненіями, и прямые результаты ихъ требуютъ различныхъ поправокъ, для которыхъ не всегда есть данныя. Очевидно, тепла можетъ выдѣлиться больше или меньше, чѣмъ сколько производится реакціею. Это бываетъ тогда, когда теплоемкость получаемаго продукта больше или меньше теплоемкости реагирующихъ веществъ, или особенно тогда, когда происходящее при реакціи вещество требуетъ для перехода въ свойственное ему при данной температурѣ, давленіи и т. д. состояніе больше или меньше тепла, чѣмъ реагирующія вещества; если два вещества, находящіяся въ растворѣ, соединились, и происходящее соединеніе осадилось въ твердомъ видѣ, то къ выдѣляющемуся при реакціи количеству теплоты присоединяется еще та теплота, которая въ растворѣ, поддерживая тѣла въ жидкомъ состояніи, была связана, скрыта; если соединеніе занимаетъ меньшій объемъ, чѣмъ его составныя части до реакціи, то къ выдѣляющемуся при самой реакціи количеству тепла прибавляется выдѣлившееся вслѣдствіе сжатія. Наоборотъ, при увеличеніи объема или при переходѣ изъ твердаго состоянія въ жидкое, а также и при другихъ подобныхъ измѣненіяхъ, часть выдѣлившагося при реакціи тепла идетъ на увеличеніе объема или на измѣненіе аггрегатнаго состоянія и т. п. Такъ какъ вышеуказанныя условія при различныхъ температурахъ могутъ быть различными, то очевидно, что и общій термическій результатъ одного и того же химическаго процесса будетъ различенъ въ зависимости отъ температуры. Эта зависимость отъ температуры уничтожается, если какъ реагирующія, такъ и происходящія вещества будутъ находиться въ газообразномъ состояніи. Въ этомъ случаѣ, не наступаетъ никакого измѣненія въ аггрегатномъ состояніи, а потому можно принять, что количество теплоты, необходимое для повышенія температуры извѣстныхъ количествъ совершенныхъ газовъ на одинаковое число градусовъ, остается всегда одинаковымъ — все равно, будутъ ли эти газы не соединены химически, или же будутъ представлять вполнѣ газообразное химическое соединеніе. Согласно съ этимъ, термическій ре-

зультатъ реакціи не будетъ зависѣть отъ температуры въ томъ случаѣ, когда реагирующія и происходящія вещества будутъ совершенными газами (Berthelot).

Тамъ, гдѣ знаютъ теплоемкость, теплоту плавленія и испаренія, во многихъ случаяхъ можно вычислить эти термическіе результаты реакціи, [redacted] независимые отъ температуры и строго сравнимые другъ съ другомъ.

94а. Термическія явленія, сопровождающія химическія превращенія, будучи разсматриваемы съ точки зрѣнія механической теоріи тепла и закона сохраненія силъ, приводятъ къ нѣкоторымъ интереснымъ соображеніямъ. Вещество, способное входить въ соединеніе, можетъ быть разсматриваемо какъ содержащее опредѣленное и, при постоянной температурѣ, постоянное количество работы. Если вещество вступаетъ въ химическое дѣйствіе, то количество внутренней работы въ немъ измѣняется и является въ термической формѣ: если оно убываетъ, то происходитъ выдѣленіе тепла (экзотермическая реакція, Berthelot), если же оно, наоборотъ, прибываетъ, то теплота поглощается (эндотермическая реакція, Berthelot) Подобное воззрѣніе, сводя дѣйствія сродства, а также и тепла, на механическія причины, на извѣстныя измѣненія состоянія движенія, предполагаетъ равновѣсіе между явленіями того и другаго рода и приводитъ къ выводу, соотвѣтствующему основнымъ принципамъ механики; онъ можетъ быть выраженъ такъ: если система тѣлъ, претерпѣвая извѣстныя измѣненія, переходитъ въ новую систему, не производя притомъ внѣшнихъ механическихъ дѣйствій, то выдѣленное или поглощенное при этомъ количество теплоты зависитъ только отъ начальнаго и конечнаго состоянія системы тѣлъ, и остается постоянно одинаковымъ, какого бы рода и порядка ни были промежуточныя состоянія (Berthelot). Этому основному принципу отвѣчаютъ данныя наблюденій, дѣйствительно подтверждающія, что тепловыя явленія, сопровождающія образованіе сложнаго вещества, равны и прямо противуположны тѣмъ, которыя имѣютъ мѣсто при его разложеніи; образованіе сложнаго вещества можетъ произойти мгновенно, или же ему можетъ предшествовать образованіе менѣе сложныхъ тѣлъ, соединяющихся затѣмъ въ сложное вещество,— количество развивающейся или поглощающейся теплоты постоянно остается однимъ и тѣмъ же.

Съ помощью указаннаго принципа можно узнать взаимную зависимость между количествами теплоты, выдѣляющимися или

*

поглощающимися при различныхъ химическихъ процессахъ, происходящихъ между одними и тѣми же веществами. Пусть напр. тѣло A, соединяясь съ тѣломъ B, вызываетъ термическое (положительное или отрицательное) явленіе x; пусть, далѣе, происшедшее соединеніе AB отдаетъ свою составную часть A третьему тѣлу C, причемъ образуется соединеніе AC, тѣло B дѣлается свободнымъ, и происходитъ термическій эффектъ (положительный или отрицательный) y; тогда, обозначая черезъ z термическій эффектъ прямого соединенія A съ C, получимъ:

$$x + y = z$$

Если въ этомъ уравненіи двѣ величины извѣстны, то можно вычислить третью. Такимъ образомъ можно изъ количествъ тепла, выдѣлившихся при сожженіи сложнаго вещества, а также и его составныхъ частей, вычислить термическій эффектъ, отвѣчающій образованію этого сложнаго вещества. Разумѣется, при этомъ необходимо принять въ разсчетъ упомянутыя выше, измѣняющія результатъ, обстоятельства.

Пусть, напримѣръ, тѣло AB при сожженіи выдѣлитъ количество тепла α, а тѣло A и тѣло B при сожженіи выдѣляютъ количества тепла a и b; тогда

$$a + b = \alpha + \beta$$

гдѣ β, положительное или отрицательное, означаетъ то количество теплоты, которое выдѣляется или поглощается при образованіи AB.

Для соединеній углерода наблюденія ограничиваются ихъ теплотою горѣнія. Замѣчено при этомъ, что углеродистые водороды, при горѣніи равныхъ количествъ ихъ, выдѣляютъ тѣмъ меньше тепла, чѣмъ больше ихъ частичный вѣсъ; для тѣлъ гомологичныхъ, содержащихъ кислородъ, это количество выдѣляющейся теплоты возрастаетъ вмѣстѣ съ увеличеніемъ вѣса частицы; и вообще, вещества тѣмъ болѣе развиваютъ теплоты при горѣніи, чѣмъ менѣе они содержатъ кислорода относительно другихъ составныхъ частей.

94b. Процессъ химическаго соединенія почти всегда сопровождается развитіемъ тепла, и въ этомъ случаѣ образованіе соединеній происходитъ, обыкновенно, безъ труда; въ рѣдкихъ случаяхъ, однако, бываетъ обратное отношеніе: вещества, могущія соединяться другъ съ другомъ только непрямымъ путемъ, даютъ

соединенія, выдѣляющія при разложеніи тепло (взрывчатыя вещества, Berthelot). Въ такихъ соединеніяхъ составныя части имѣютъ большій запасъ внутренней работы, чѣмъ въ свободномъ состояніи, а потому при соединеніи ихъ должно происходить поглощеніе тепла. Такъ, напримѣръ, при горѣніи опредѣленнаго количества какого либо вещества въ атмосферѣ закиси азота, выдѣляется болѣе тепла, чѣмъ при горѣніи того же вещества въ атмосферѣ кислорода, такъ что часть выдѣляющагося тепла нужно приписать разложенію закиси азота. — Дѣйствительно, закись азота не можетъ быть получена прямымъ соединеніемъ ея составныхъ частей, а образованіе ея непрямымъ путемъ сопровождается поглощеніемъ тепла [1]).

94c. До сихъ поръ сдѣлано еще немного для уясненія зависимости между извѣстными явленіями—термическими и химическими (Thomsen: Grundzüge eines thermochemischen Systems; Berthelot: Sur le rôle de la chaleur dans la formation des substances organiques). Важность же этого рода наблюденій и вытекающихъ изъ нихъ правилъ, которыя обѣщаютъ выяснить истинную природу химизма, — очевидна. Этотъ предметъ заслуживаетъ особаго интереса, если при его обработкѣ будетъ принятъ во вниманіе также и принципъ химическаго строенія. Этого пока, къ сожалѣнію, не было, и, можетъ быть, поэтому нѣкоторыя термическія явленія остались не разобранными и не объясненными.— Такъ, напримѣръ, обыкновенно теплота сгоранія углерода при переходѣ его въ окись углерода или прямо въ углекислоту, принимается и берется въ разсчетъ, какъ результатъ простого соединенія одного углероднаго пая съ кислородомъ. При этомъ было найдено, что развивающаяся при образованіи окиси углерода теплота значительно меньше половины того количества теплоты, которое выдѣляется при сгораніи угля до углекислоты, или все равно, реакція $C + O = CO$ выдѣляетъ меньше тепла, чѣмъ $CO + O = CO_2$. То обстоятельство, что здѣсь, какъ и при другихъ реакціяхъ, частицы вступаютъ во взаимнодѣйствіе, не при-

[1]) Источникомъ поглощающейся при реакціи теплоты, въ случаѣ если реакція происходитъ при смѣшеніи двухъ жидкостей, или при раствореніи газа въ жидкости и т. п., можетъ иногда быть теплота сжатія. На самомъ дѣлѣ оказывается, что освобождающееся при раствореніи количество тепла часто далеко не достигаетъ того, которое должно соотвѣтствовать происходящему сжатію. Теплота сжатія, слѣдовательно, можетъ въ этомъ случаѣ идти на увеличеніе внутренней работы тѣла (St. Claire Deville).

нято въ разсчетъ; если же принять во вниманіе, что частица представляетъ соединеніе однородныхъ паевъ, что, можетъ быть, даже частица углерода состоитъ изъ многихъ углеродныхъ паевъ, на что, повидимому, указываетъ ея постоянство, то оправдывается допущеніе, что отдѣленіе этихъ углеродныхъ паевъ другъ отъ друга, предшествующее ихъ соединенію съ кислородомъ, сопровождается термическимъ эффектомъ—по всей вѣроятности поглощеніемъ тепла, тогда какъ при горѣніи окиси углерода въ реакціи принимаетъ участіе только одинъ пай углерода. Точнтакже въ реакціи образованія воды представляются два (а можетъ быть и три, если принять частицу кислорода $= O_2$) момента: раздѣленіе бывшихъ связанными въ частицѣ паевъ водорода и соединеніе ихъ съ кислородомъ. Каждому изъ этихъ моментовъ соотвѣтствуетъ термическій эффектъ. Далѣе, при разсмотрѣніи горѣнія какого нибудь вещества, напримѣръ спирта, приходится сдѣлать выводъ, что общій термическій эффектъ реакціи $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + 6O = 2CO_2 + 3H_2O$, согласно принципу химическаго строенія, долженъ слагаться изъ термическихъ эффектовъ слѣдующихъ моментовъ: 1) отдѣленіе 5H отъ 2C, 2) отдѣленіе 2C другъ отъ друга, 3) соединеніе $1^3/_4$C(7 эквивалентовъ углерода) съ $3^1/_2$O (съ 7 эквивалентами кислорода), 4) соединеніе 5H съ $2^1/_2$O (съ 5 эквивалентами кислорода).

Химизмъ какъ движеніе. Диссоціація. 94d. Если сдѣлать еще шагъ далѣе въ приведеніи химическихъ явленій къ механическимъ причинамъ, то можно придти къ допущенію, что различное своеобразное движеніе частичекъ, принадлежащихъ всякому веществу, и условливаетъ его природу (Graham). При химическихъ соединеніяхъ, извѣстнаго рода движенія, свойственныя частицамъ соединяющихся веществъ, могутъ интерферировать между собою, и черезъ это, по закону сохраненія энергіи, переходить въ новый видъ движенія — въ тепловое движеніе. Чѣмъ больше было разницы въ родѣ движенія частицъ, а также и въ свойствахъ веществъ, тѣмъ большей является ихъ склонность къ соединенію, тѣмъ прочнѣе получается соединеніе, и тѣмъ сильнѣе является разница свойствъ соединенія отъ свойствъ первоначальныхъ веществъ (Бекетовъ).

Съ другой стороны, до нѣкоторой степени можно было бы объяснить, какимъ образомъ дѣйствіе теплоты—увеличеніе извѣстнаго рода движенія, — довершивъ физическія, распространяю-

щіяся на всю частицу, измѣненія (въ аггрегатномъ состояніи), можетъ противодѣйствовать химической зависимости частичекъ (интерференціи ихъ движеній) и такимъ образомъ можетъ выдѣлять составныя части веществъ въ свободномъ состояніи. При распаденіи, выдѣлившаяся во время соединенія теплота должна вновь перейти въ скрытую (въ прежній, не термическій видъ движенія), именно, для полнаго разложенія опредѣленнаго количества соединенія должно быть потрачено опредѣленное количество теплоты. Если же количество теплоты не достаточно для полнаго разложенія взятаго количества соединенія, то, слѣдовательно, можетъ случиться, что часть паровъ соединенія уже разложена, въ то время, какъ другая является неразложенной. При охлажденіи, продукты разложенія могутъ соединиться снова. Это частное (неполное) разложеніе, доказанное экспериментально, носитъ названіе диссоціаціи, и отношеніе количествъ разложенной части соединенія и существующей, какъ таковая, — упругостью диссоціаціи (St. Claire Deville: Leçons sur la dissociation [1]).

Вѣроятнымъ слѣдствіемъ механической теоріи химизма является также то обстоятельство, что при нагрѣваніи должно быть распаденіе соединеній, особенно тогда, когда величины паевъ, составляющихъ соединенія, различны (ср. § 90 а). Одинаковая теплоемкость атомовъ означаетъ, что въ нихъ, при сообщеніи имъ равныхъ количествъ тепла, возрастаетъ на одинаковую величину количество работы. Такъ какъ массы атомовъ неодинаковы, но всегда неизмѣнны, то, при увеличеніи въ нихъ количества работы, возрастаетъ быстрота движенія, и тѣмъ сильнѣе, чѣмъ меньше вѣсъ атома. Разница скорости движенія можетъ быть малой при низкой температурѣ, а при возвышенной температурѣ очень значительной и способной оказывать противодѣйствіе взаимному химическому притяженію (Бекетовъ).

Сцѣпленіе. Волосность. 95. Между частичками твердыхъ или жидкихъ веществъ существуетъ, какъ извѣстно, и какъ уже за-

---

[1]) Deville приравниваетъ явленія диссоціаціи къ явленіямъ, сопровождающимъ кипѣніе жидкости. По его мнѣнію, какъ тутъ, такъ и тамъ, должна преобладать опредѣленная температура—температура соединенія газовъ или, соотвѣтственно, температура кипѣнія, — такъ какъ въ одномъ случаѣ дѣйствующая теплота, употребляется (является скрытой) для диссоціаціи, въ другомъ — для кипѣнія. Количество употребленнаго тепла соотвѣтствуетъ какъ количеству диссоцiировавшаго соединенія, такъ и количеству образовавшихся паровъ.

мѣчено выше, опредѣленная связь, называемая сцѣпленіемъ, — та связь, которая побѣждается внутреннею работою при плавленіи и испареніи. Дѣйствіе сцѣпленія, какъ и вообще дѣйствіе молекулярныхъ силъ, замѣчается только на разстояніяхъ безконечно малыхъ, напримѣръ, для твердыхъ веществъ — лишь тогда, когда они плотно прилегаютъ одно къ другому поверхностями, чрезвычайно тщательно пришлифованными. Въ твердыхъ тѣлахъ, сцѣпленіе удерживаетъ частички въ опредѣленномъ и, при постоянныхъ условіяхъ, постоянномъ положеніи относительно другъ друга, въ жидкостяхъ капельныхъ сцѣпленіе противится раздѣленію частичекъ, но мало препятствуетъ движенію одной изъ нихъ около другой. Для разныхъ жидкостей, дѣйствіе силы сцѣпленія, какъ въ томъ, такъ и въ другомъ отношеніи, бываетъ не одинаково. Въ тоже время, между извѣстными жидкостями и твердыми тѣлами также можетъ обнаруживаться сцѣпленіе, условливающее явленіе увлажненія поверхности или прилипанія. Такимъ образомъ, если волосная трубка погружается въ жидкость, способную увлажнить ея стѣнки, то вслѣдствіе прилипанія и сцѣпленія, жидкость поднимается до большей или меньшей высоты, которая, при одинаковой температурѣ, постоянна для одной и той же жидкости и трубки. При одинаковомъ радіусѣ трубки, высота поднятія жидкостей можетъ вести къ заключенію о величинѣ сцѣпленія между ихъ частичками. Такъ какъ высота поднятія для одной и той же жидкости, но разныхъ трубокъ, при одинаковой температурѣ, обратно пропорціональна радіусу трубокъ, то произведеніе радіуса трубки на высоту поднятія, для каждой жидкости, при одной и той же температурѣ, есть величина приблизительно постоянная — такъ называемый коэффиціентъ сцѣпленія. Возвышеніе температуры уменьшаетъ коэффиціентъ сцѣпленія. Между коэффиціентомъ сцѣпленія и составомъ замѣчена нѣкоторая связь: если сравнивать произведеніе изъ коэффиціента сцѣпленія на удѣльный вѣсъ и на вѣсъ химической частицы вещества, названное частичнымъ сцѣпленіемъ (Менделѣевъ), то оказывается, что, въ гомологичныхъ рядахъ, частичное сцѣпленіе увеличивается съ увеличеніемъ вѣса частицы.

Большая или меньшая склонность частицъ къ движенію другъ около друга условливается большею или меньшею подвижностью капельныхъ жидкостей, часто составляющею важный наглядный признакъ.

Особый родъ явленія, примыкающій къ подвижности, будетъ

транспирація жидкостей, — быстрота истеченія ихъ сквозь тонкія трубки подъ одинаковымъ, опредѣленнымъ давленіемъ, и при одинаковой температурѣ. Опыты показали (Poiseuille, Hagen, Graham), что для смѣсей различныхъ капельныхъ жидкостей, напр. воды и алкоголя, воды и азотной кислоты и проч., наименьшей быстротѣ истеченія, обыкновенно, отвѣчаетъ опредѣленное паевое отношеніе между количествами обѣихъ жидкостей.

Гораздо проще отношеніе, касающееся скорости истеченія газовъ изъ тонкихъ отверстій. Составъ не имѣетъ здѣсь вліянія: подъ одинаковымъ давленіемъ, квадраты скоростей истеченія различныхъ газовъ обратно пропорціональны ихъ плотностямъ. Основываясь на этомъ, скоростью истеченія пользуются для опредѣленія плотности газовъ.

Раствореніе. 96. Вещества капельно-жидкія, не дѣйствуя другъ на друга химически, могутъ однакоже смѣшиваться, или во всѣхъ пропорціяхъ, или такъ, что для количества одного изъ нихъ, по отношенію къ количеству другаго, существуетъ, для опредѣленной температуры, опредѣленный maximum. Такимъ же образомъ относятся между собою газы или пары. Словомъ, какъ капельныя жидкости, такъ и газы могутъ взаимно растворяться. Капельно-жидкія тѣла, дѣйствуя на газы или на твердыя вещества, способны, во многихъ случаяхъ, сообщать первымъ и вторымъ капельно-жидкое состояніе: они поглощаютъ газы и растворяютъ твердыя тѣла. Для твердыхъ тѣлъ, также какъ и при взаимномъ раствореніи жидкостей, существуетъ обыкновенно опредѣленный maximum, измѣняющійся съ измѣненіемъ температуры; а количество поглощаемыхъ газовъ условливается температурой и тѣмъ давленіемъ, которое растворяющійся газъ произвелъ бы, находясь одинъ въ томъ пространствѣ, гдѣ онъ заключенъ.—Явленія растворенія, по тѣмъ случаямъ, въ особенности, гдѣ жидкости, не дѣйствуя другъ на друга химически, растворяются взаимно во всѣхъ пропорціяхъ, приближаются къ смѣшенію чисто механическому, при которомъ между частицами смѣшиваемыхъ веществъ нѣтъ никакого дѣйствія, но, съ другой стороны, опредѣленный maximum растворяющагося вещества, и сопряженный съ раствореніемъ переходъ веществъ изъ твердаго или газообразнаго состоянія въ капельно-жидкое, или (при раствореніи паровъ въ газахъ) изъ жидкаго въ парообразное, напоминаетъ явленія химизма. Раствореніе, однакоже, отличается отъ послѣдняго измѣнчивостью пропорцій, ихъ зависимостью отъ физическихъ усло-

вій и постепенностью, съ которой пропорціи эти измѣняются, и которыя совершенно удаляются отъ опредѣленныхъ, постоянныхъ (паиныхъ) пропорцій, составляющихъ непремѣнное условіе всѣхъ химическихъ явленій. Оно удаляется отъ послѣднихъ также и тѣмъ, что растворенныя вещества сохраняютъ, въ значительной степени, многія изъ своихъ свойствъ. Вообще, впрочемъ, въ большинствѣ случаевъ, нѣтъ возможности рѣшить, сопутствуется ли раствореніе химическимъ дѣйствіемъ или нѣтъ, а также провести рѣзкую границу между явленіями растворенія и химизма.

Если смѣшать двѣ жидкости, которыя, какъ, напримѣръ, эфиръ и вода, растворяются взаимно въ опредѣленной пропорціи, то получаются два слоя, изъ которыхъ одинъ будетъ содержать растворъ эфира въ водѣ, а другой — растворъ воды въ эфирѣ.—Въ этомъ случаѣ, какъ и въ другихъ, справедливо отличать растворяемое вещество отъ растворяющаго; второе будетъ то, которое, безъ нарушенія однородности раствора, можетъ быть прибавлено къ нему во всякой пропорціи. Изъ двухъ слоевъ, которые могутъ быть получены при взаимномъ раствореніи жидкостей, каждый содержитъ, для опредѣленной температуры, опредѣленное количество обоихъ веществъ. Если же растворимость увеличивается, напримѣръ, вслѣдствіе возвышенія температуры, то она можетъ дойти до того, что составъ обоихъ слоевъ сдѣлается одинаковъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ уничтожается причина ихъ отдѣльнаго существованія: весь растворъ дѣлается однороднымъ, и жидкости способны будутъ смѣшиваться во всѣхъ пропорціяхъ.

Случай, аналогичный послѣднему, представляетъ взаимное отношеніе совершенныхъ газовъ: они смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ; между тѣмъ какъ пары, напротивъ, могутъ примѣшиваться къ газамъ только въ опредѣленномъ количествѣ, возрастающемъ съ возвышеніемъ температуры.

97. Растворимость газовъ въ капельныхъ жидкостяхъ, условливаясь натурою жидкости и газа, зависитъ, какъ сказано выше, отъ температуры и давленія. Обыкновенно, газы, способные превращаться въ капельно-жидкое состояніе, болѣе растворимы, чѣмъ газы постоянные; газы, содержащіе въ составѣ углеродъ, болѣе склонны растворяться въ жидкостяхъ углеродистыхъ.—Зависимость между количествами растворяющагося газа и давленіемъ, выражается, въ большинствѣ случаевъ, весьма просто: это количество возрастаетъ пропорціонально давленію или, (что все равно, такъ какъ объемъ газа уменьшается пропорціонально давленію) объемъ

растворяющагося газа для всѣхъ давленій одинъ и тотъ же. Вліяніе температуры на количество газовъ, растворяющихся въ капельныхъ жидкостяхъ, не подлежитъ простому закону: съ возвышеніемъ температуры количество растворяющагося газа всегда уменьшается, но отношеніе между этимъ уменьшеніемъ и возвышеніемъ температуры различно для различныхъ газовъ и жидкостей. Для выраженія растворимости или поглощаемости газовъ жидкостями служитъ коэффиціентъ поглощенія, обозначающій, какое количество газа по объему, измѣренному подъ нормальнымъ давленіемъ и температурой (760 мм. и 0°), поглощается единицей, по вѣсу, жидкости.

Поглощеніе газовъ жидкостями имѣетъ практическую важность, оно можетъ служить для заключенія о томъ, представлялъ ли изслѣдуемый газъ смѣсь различныхъ газовъ или нѣтъ. Такъ какъ газы растворимы въ различной степени, то составъ смѣси отъ обработыванія ея растворителемъ, очевидно, долженъ измѣниться.

Что касается растворенія твердыхъ тѣлъ въ капельныхъ жидкостяхъ, то относительно вліянія состава веществъ можно здѣсь замѣтить, что сходство натуры составныхъ частей вещества, растворяющаго и растворяемаго, повидимому, вообще способствуетъ растворенію. Напримѣръ, тѣла, богатыя кислородомъ, обыкновенно легче растворимы въ водѣ, чѣмъ въ винномъ спиртѣ, въ этильномъ эфирѣ или въ капельно-жидкихъ углеводородахъ; твердые углеводороды, наоборотъ, легче растворяются въ жидкихъ углеводородахъ, и труднѣе всего въ водѣ. Такимъ образомъ, члены гомологичныхъ рядовъ, по мѣрѣ возрастанія вѣса частицы и увеличенія, вмѣстѣ съ тѣмъ, относительнаго содержанія угля и водорода, становятся менѣе растворимыми въ водѣ, и болѣе растворимыми въ жидкостяхъ, богатыхъ углемъ и водородомъ. Возвышеніе температуры, въ значительномъ большинствѣ случаевъ, увеличиваетъ растворимость. Иногда оно почти не имѣетъ вліянія, а въ рѣдкихъ случаяхъ, растворимость, въ извѣстныхъ предѣлахъ, увеличивается съ пониженіемъ температуры. Это послѣднее явленіе, быть можетъ, объясняется переходомъ веществъ въ новыя соединенія, напр., въ содержащія другое количество кристаллизаціонной воды и т. п. Нѣкоторыя вещества обнаруживаютъ способность образовать, при извѣстныхъ условіяхъ (медленномъ охлажденіи насыщеннаго раствора, преимущественно — защищеннаго отъ дѣйствія воздуха), пересыщен-

ные растворы, содержащіе болѣе растворённаго тѣла, чѣмъ сколько соотвѣтствуетъ количеству растворяющей жидкости и температурѣ. Такіе растворы, при сотрясеніи, помѣшиваніи, особенно же въ прикосновеніи съ кристалломъ того самаго тѣла, которое находится въ растворѣ, быстро выдѣляютъ весь избытокъ его. Къ сказанному можно прибавить, что въ большинствѣ случаевъ, при растворенiи, происходитъ уменьшеніе объема: объемъ раствора бываетъ менѣе суммы объемовъ растворённаго и растворившаго веществъ. Замѣчено также, что при смѣшеніи насыщенныхъ растворовъ одного и того же вещества, въ двухъ различныхъ, но взаимно вполнѣ растворяющихся, жидкостяхъ, большая или меньшая часть растворённаго тѣла выдѣляется.

Весьма интересно вліяніе растворённыхъ веществъ на упругость пара, выдѣляющагося изъ водныхъ растворовъ, и на температуру замерзанія послѣднихъ. Вообще упругость пара уменьшается [1]), и температура замерзанія понижается, съ увеличеніемъ количества растворённаго вещества, но уменьшеніе и пониженіе являются пропорціональными этому количеству, для однихъ веществъ, тогда, когда считать ихъ растворёнными въ безводномъ состояніи, для другихъ — только въ такомъ случаѣ, если эти вещества разсматриваются содержащимися въ растворахъ въ видѣ соединеній съ кристаллизаціонной водою (Wüllner, Rüdorff). — Уменьшеніе упругости пара, выдѣляющагося изъ нѣкоторыхъ растворовъ, содержащихъ два тѣла, химически недѣйствующія другъ на друга, не представляетъ суммы тѣхъ пониженій упругости, которыя производятся каждымъ изъ веществъ, взятымъ отдѣльно,— обстоятельство, указывающее на то, что тѣла, химически другъ на друга не дѣйствующія, тѣмъ не менѣе, находясь въ растворѣ, взаимно вліяютъ одно на другое (Wüllner).

Диффузія. Діализъ. Осмозъ. 98. Если приводятся въ сообщеніе пространства, наполненныя различными газами, или приходятъ въ прикосновеніе слои жидкостей или растворовъ, способныхъ растворяться взаимно, то газы или жидкости постепенно смѣшиваются. Явленіе это несетъ вообще названіе диффузіи. Смотря

---

[1]) Уменьшеніе упругости пара обыкновенно имѣетъ мѣсто также при смѣшеніи двухъ другъ друга растворяющихъ жидкостей. Наибольшему сжатію обыкновенно отвѣчаетъ и наибольшее уменьшеніе упругости пара. Впрочемъ, послѣднее бываетъ, хоть и рѣдко, также тогда, когда вмѣсто сжатія наступаетъ расширеніе, какъ, напр., при смѣшеніи алкоголя и углесѣры (Bussy и Buignet).

по натурѣ диффундирующихъ веществъ, диффузія происходитъ съ различной скоростью, которая обыкновенно возрастаетъ съ возвышеніемъ температуры. Различіемъ быстроты, съ которой диффундируютъ различные газы, пользуются для отличія смѣсей газовъ отъ газовъ химическиоднородныхъ; понятно, что если смѣсь оставить диффундировать, то составъ ея (также какъ и при обработкѣ смѣси газовъ растворителями, см. § 97) измѣнится.

Если слой раствора твердаго вещества приводится въ прикосновеніе со слоемъ той самой жидкости, которая служила растворяющимъ средствомъ, то ясно, что здѣсь, собственно говоря, будетъ диффундировать твердое тѣло въ однородной жидкости. Смотря по натурѣ твердаго вещества, диффузія можетъ происходить съ различной быстротой, и если растворъ содержалъ, напримѣръ, два твердыхъ тѣла, одаренныхъ не одинаковою способностью диффузіи въ употребленной жидкости, то такимъ образомъ, одно вещество, до извѣстной степени, можетъ быть отдѣлено отъ другаго. Напримѣръ, если налить въ высокій сосудъ водянаго раствора, заключающаго хлористый калій и хлористый натрій, а сверхъ него — слой чистой воды, то, чрезъ нѣсколько времени, обѣ соли проникнутъ до верхнихъ слоевъ жидкости, но количество ихъ, въ этихъ слояхъ, будетъ различно: хлористаго калія, который диффундируетъ быстрѣе, будетъ въ нихъ больше, чѣмъ хлористаго натрія. Подобное же явленіе имѣетъ мѣсто, если растворъ вещества приводится въ прикосновеніе не съ жидкостью, а со студенистою массой. Студень проникается веществомъ мало по малу, и, смотря по натурѣ диффундирующаго вещества, быстрота, съ которою явленіе совершается, бываетъ чрезвычайно различна. Также различна бываетъ способность веществъ, находящихся въ растворѣ, проникать сквозь скважистыя твердыя перегородки — обожженную глину, бумагу, растительный пергаментъ: одни вещества проходятъ сквозь нихъ весьма легко, другія весьма мало или не проходятъ вовсе. На этой способности можетъ быть основано не только отдѣленіе тѣлъ, находящихся въ растворѣ, однихъ отъ другихъ, но даже и химическое разложеніе нѣкоторыхъ соединеній. Такой способъ отдѣленія веществъ получилъ названіе діализа (Graham).—Замѣчательно, что большинство веществъ, легко диффундирующихъ при діализѣ, одарено способностью кристаллизоваться, а тѣла, не проникающія сквозь перегородки, напротивъ, обыкновенно являются только въ аморфномъ видѣ. Основываясь на этомъ, Graham называетъ пер-

вый родъ веществъ кристаллоидами, а второй коллоидами. Къ числу коллоидовъ принадлежатъ многія, преимущественно весьма сложныя, органическія вещества. По замѣчанію Graham'a, коллоиды обыкновенно способны являться въ двухъ видахъ—растворимомъ въ водѣ и не растворимомъ, свернувшемся, пектозномъ состояніи. Діализируя, напримѣръ, растворъ кремнекислаго натрія въ избыткѣ соляной кислоты, или растворъ, содержащій трехxлористое желѣзо съ гидратомъ окиси желѣза, Graham отдѣлилъ, въ первомъ случаѣ, весь хлористый натрій и соляную кислоту, во второмъ — хлористое желѣзо, и получилъ водяные растворы гидрата кремневой кислоты и гидрата окиси желѣза. Растворы эти, при извѣстныхъ условіяхъ, легко свертываются, образуя студенистыя массы: растворенное вещество переходитъ въ нерастворимое, пектозное состояніе.

Явленія, зависящія отъ способности скважистыхъ перегородокъ, условливающей діализъ, — способности пропускать въ неравномъ количествѣ вещества, изъ которыхъ одно прикасается къ одной, а другое къ другой сторонѣ перегородки — несутъ вообще названіе осмоза или эндосмоза [1]). Явленія этого рода имѣютъ мѣсто не только для твердыхъ тѣлъ, находящихся въ растворахъ, какъ это бываетъ при діализѣ, но также и для капельныхъ жидкостей. Неодинаковою проницаемостью перепонокъ

---

[1]) Весьма интересны явленія, имѣющія мѣсто при употребленіи искусственныхъ, образованныхъ изъ аморфныхъ осадковъ, перепонокъ (M. Traube). Эти крайне тонкія перепонки могутъ быть получены при взаимнодѣйствіи двухъ коллоидовъ, одного коллоида съ кристаллоидомъ или двухъ кристаллоидовъ (напр. клея и дубильнаго вещества, дубильнаго вещества и уксуснокислаго свинца или уксуснокислой мѣди, желтой синильной соли и уксуснокислаго свинца или уксуснокислой мѣди). Замѣчательно здѣсь то, что образовавшіяся перепонки непроницаемы для обоихъ ея образователей и постепенно утолщаются. Такія перепонки, предоставляя свободный проходъ однимъ веществамъ, совершенно непроницаемы для другихъ; это, повидимому, стоитъ въ зависимости въ большинствѣ случаевъ отъ величины частичнаго вѣса: перепонка непроницаема для тѣлъ съ большимъ частичнымъ вѣсомъ, чѣмъ она сама. Попытка объясненія этихъ фактовъ различной величиной объема частицы приведетъ къ заключенію, что большая часть частицъ обладаетъ приблизительно одинаковою плотностью. Вода, повидимому, проникаетъ почти черезъ всѣ перепонки.

Если перепонка, по обѣ стороны которой находятся еще ея образователи, испытываетъ давленіе съ одной стороны и прорывается имъ, то образующееся отверстіе тотчасъ заполняется вновь образующимся осадкомъ: такимъ образомъ перепонка можетъ рости. Подобный же процессъ, быть можетъ, условливаетъ ростъ клѣточекъ въ организмѣ (M. Traube).

для воды и алкоголя объясняется, напримѣръ, то обстоятельство, что винный спиртъ, налитый въ пузырь, мало по малу теряетъ воду: эта послѣдняя легче алкоголя проникаетъ сквозь перепонку и постепенно испаряется на ея наружной поверхности. — Что касается газовъ, то быстрота проникновенія ихъ сквозь перегородки возрастаетъ съ уменьшеніемъ ихъ плотности.

98a. Особенно интересныя наблюденія были сдѣланы Graham'омъ надъ кремнеземомъ. Чѣмъ слабѣе растворъ его, тѣмъ затруднительнѣе и медленнѣе его переходъ въ пектозное состояніе. Съ возвышеніемъ температуры возрастаетъ и его способность свертываться. Прибавка къ раствору его солей вызываетъ свертываніе, тогда какъ прибавленіе ѣдкаго кали обращаетъ пектозный кремнеземъ въ жидкость. Кремнеземный студень (сдѣлавшійся пектознымъ растворъ), тѣмъ труднѣе растворяется въ водѣ, чѣмъ меньше ея содержитъ, слѣдовательно, вода играетъ здѣсь существенную роль и, повидимому, образуетъ родъ непрочнаго соединенія съ кремнеземомъ. Вполнѣ растворимое его видоизмѣненіе Graham зоветъ гидрозолемъ, а пектозное — гидрогелемъ. Обработывая оба видоизмѣненія, особенно послѣднее (студенистое), различными жидкостями, можно извлечь изъ нихъ всю воду и замѣстить ее этими жидкостями. Такимъ образомъ получаются со спиртомъ алкозоль и алкогель, съ глицериномъ — глицерозоль и глицерогель и т. п. Въ этихъ веществахъ жидкость удерживается довольно сильно, такъ что напр., можно при нагрѣваніи алкогеля возвысить температуру до обугливанія спирта, и между тѣмъ послѣдній, нацѣло не улетучивается. Такъ какъ организмы богаты коллоидами, играющими, вѣроятно, подобную же роль, то, можетъ быть, есть возможность объяснить этимъ подобные же процессы, въ которыхъ различныя жидкости удерживаются находящимися въ организмѣ веществами.

Атмолизъ. 98b. По отношенію къ газамъ, какъ упомянуто выше, было найдено (Graham), что скорость истеченія ихъ изъ узкихъ отверстій, сдѣланныхъ въ тонкой перегородкѣ, находится въ опредѣленной, строгой зависимости отъ ихъ плотности. Тотъ же законъ примѣняется и тогда, когда газы диффундируютъ черезъ пористыя пластинки (изъ прессованнаго графита, обожженной глины [1]), и это обстоятельство можетъ служить для раздѣленія

[1]) При высокой температурѣ газы могутъ диффундировать даже черезъ такія тѣла, которыя, при обыкновенной температурѣ, совершенно непроницаемы, напр., черезъ платину (St. Claire Deville и Troost).

газовъ (атмолизъ) различной плотности, напр., для раздѣленія продуктовъ диссоціаціи при возвышенной температурѣ. Зависимость скорости диффузіи отъ плотности остается одинаковой, все равно, будутъ ли газы взаимно диффундировать съ обѣихъ сторонъ пористой перегородки, или же газъ будетъ диффундировать съ одной стороны въ пустоту. Даже при свободной диффузіи, т. е. безъ какой либо перегородки, одного газа въ другой быстрота диффузіи возрастаетъ съ увеличеніемъ плотности. Совершенно иная зависимость при вытеканіи газовъ изъ длинныхъ капиллярныхъ трубокъ, вмѣсто отверстій въ тонкихъ перегородкахъ или пористыхъ пластинокъ (транспирація). Въ этомъ случаѣ скорость истеченія зависитъ не только отъ плотности, но и отъ натуры газа (Graham).

Оптическія свойства веществъ. Лучепреломленіе и свѣторазсѣяніе. 99. Свѣтъ, проходящій сквозь вещества, можетъ подвергаться, какъ извѣстно, преломленію и разложенію на цвѣтные лучи. Обыкновенно, вмѣстѣ съ увеличеніемъ преломленія, возрастаетъ и свѣторазсѣяніе — разность между величинами преломленія различныхъ цвѣтныхъ лучей, но это увеличеніе не идетъ пропорціонально преломленію. Извѣстно, что красные лучи преломляются менѣе, а фіолетовые болѣе другихъ видимыхъ лучей, но нельзя не упомянуть и о томъ, что существуетъ замѣчательное исключеніе изъ этого общаго правила: въ парахъ іода, фіолетовые лучи преломляются менѣе красныхъ (Roux). Относительно вліянія состава веществъ на лучепреломленіе можно замѣтить, что въ органическихъ веществахъ, оно обыкновенно тѣмъ значительнѣе, чѣмъ больше относительное количество угля, содержащагося въ составѣ этихъ веществъ. Такимъ образомъ, для членовъ одного и того же гомологичнаго ряда, преломленіе возрастаетъ правильно съ усложненіемъ частицы. — Замѣщеніе части водорода кислородомъ иногда не измѣняетъ его. Изомерныя вещества обладаютъ обыкновенно близкою способностью преломленія [1].

---

[1]) Вообще, только процентный составъ оказываетъ вліяніе на лучепреломленіе, такъ что жидкія смѣси въ этомъ смыслѣ дѣйствуютъ точно также, какъ и соединенія съ одинаковымъ процентнымъ составомъ. На этомъ можетъ основываться даже методъ анализа органическихъ соединеній, такъ какъ свѣтовое лучепреломленіе органогеновъ—углерода, водорода и кислорода—извѣстно для каждаго въ отдѣльности изъ различныхъ наблюденій. Опредѣленіе свѣтового лучепреломленія можетъ также съ успѣхомъ примѣняться для опредѣленія относительнаго содержанія составныхъ частей смѣси (Landolt).

Плеохроизмъ. Флуоресценція и фосфоресценція. Нѣкоторыя кристаллическія вещества обнаруживаютъ способность пропускать, по различнымъ направленіямъ, не одинаковые цвѣтные лучи; для другихъ тѣлъ, бываетъ различенъ цвѣтъ лучей отраженныхъ и преломленныхъ. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, цвѣта лучей обоего рода обыкновенно бываютъ дополнительными другъ для друга. Явленіе это, совпадающее обыкновенно съ значительнымъ блескомъ, имѣетъ мѣсто для нѣкоторыхъ органическихъ соединеній (мурексида, платиноціанистыхъ солей и проч.).—Нѣкоторыя тѣла обнаруживаютъ способность дѣлаться самосвѣтящими подъ вліяніемъ лучей свѣта. Свѣтъ, издаваемый ими, бываетъ обыкновенно меньшей преломляемости, нежели тотъ, который вызвалъ явленіе. Это явленіе можетъ быть произведено и лучами наибольшей преломляемости, невидимыми для глаза, лежащими за фіолетовымъ концомъ спектра; они дѣлаются, такимъ образомъ, возбудителями видимыхъ лучей. Если возбужденный свѣтъ исчезаетъ немедленно, какъ скоро возбуждающій пересталъ дѣйствовать, то явленіе называется флуоресценціею (ее обнаруживаютъ, напримѣръ, нѣкоторыя соединенія урана, а изъ органическихъ веществъ,—нѣкоторыя соединенія хинина, эскулинъ и проч.), если же тѣло продолжаетъ свѣтить нѣкоторое время и послѣ того, какъ на него дѣйствовалъ свѣтъ, то способность эта несетъ названіе фосфоресценціи.

Вращеніе плоскости поляризаціи, его отношеніе къ геміэдріи. 100. Наиболѣе замѣчательное изъ оптическихъ свойствъ, встрѣчающееся въ нѣкоторыхъ органическихъ соединеніяхъ, есть дѣйствіе ихъ на поляризованный лучъ свѣта, — способность вращать плоскость поляризаціи [1]). Существуютъ и твердыя минеральныя

[1]) Лучъ свѣта, отраженный подъ острымъ угломъ, или прошедшій сквозь кристаллъ, одаренный способностью двойнаго лучепреломленія, пріобрѣтаетъ особыя свойства, дѣлается поляризованнымъ. При отраженіи, эти свойства являются съ наибольшею полнотою тогда, когда паденіе и отраженіе луча происходило подъ опредѣленнымъ угломъ, различнымъ для различныхъ веществъ, и находящимся въ опредѣленномъ отношеніи къ показателю преломленія этихъ веществъ, а именно—когда отраженный лучъ перпендикуляренъ къ преломленному. Для обыкновеннаго стекла, упомянутый уголъ поляризаціи составляетъ съ перпендикуляромъ 56°—57°. Плоскость, въ которой находятся лучи падающій и отраженный, называется плоскостью поляризаціи. Если лучъ, поляризованный отраженіемъ отъ одного зеркала, падаетъ на другое подъ угломъ поляризаціи, и это второе зеркало поставлено такъ, что плоскость паденія луча отраженнаго совпадаетъ съ плоскостью поляри-

тѣла (кварцъ, хлорнокислый натрій, киноварь и проч.), которыхъ кристаллы одарены этимъ свойствомъ, но растворы этихъ веществъ не дѣйствуютъ на поляризованный лучъ, также не дѣйствуетъ на него, напр., и сплавленный, аморфный кремнеземъ.

заціи луча отраженнаго первымъ зеркаломъ, то поляризованный лучъ отражается вторымъ зеркаломъ подобно обыкновенному лучу; если же второе зеркало вращать, не измѣняя угла паденія такъ, чтобы плоскость паденія на второе зеркало перекрещивалась болѣе и болѣе съ плоскостью поляризаціи луча, то лучъ, отражаемый вторымъ зеркаломъ, слабѣетъ и наконецъ исчезаетъ вовсе, когда плоскость поляризаціи пересѣкается подъ прямымъ угломъ съ плоскостью паденія на второе зеркало. При поляризаціи луча прохожденіемъ сквозь кристаллы, одаренные способностью двойнаго лучепреломленія, также существуетъ опредѣленная плоскость поляризаціи. Если два прозрачныхъ поляризующихъ снаряда поставлены такъ, что плоскости ихъ поляризаціи параллельны, то свѣтъ проходитъ сквозь нихъ, если же одинъ изъ снарядовъ вращать, то свѣтъ слабѣетъ и вовсе перестаетъ проходить, когда плоскости поляризаціи пересѣкутся подъ прямымъ угломъ.

Нѣкоторыя вещества обладаютъ способностью вращать, на большій или меньшій уголъ, вправо или влѣво, плоскость поляризаціи луча, сквозь нихъ проходящаго. Если между двумя поляризующими снарядами (напр. николевыми призмами), поставленными такъ, чтобы плоскости поляризаціи пересѣкались подъ прямымъ угломъ, и лучъ не проходилъ, поставить вещество, вращающее плоскость поляризаціи, то лучъ не будетъ исчезать совершенно, потому что уголъ пересѣченія плоскостей измѣнился, уклонился отъ прямаго угла на тотъ уголъ, на который вращающее вещество отклонило плоскость поляризаціи. Теперь, для того чтобъ получить поглощеніе луча, приходится повернуть тотъ снарядъ, на который падаетъ лучъ поляризованный и прошедшій сквозь вращающее вещество, на уголъ, равный углу отклоненія плоскости поляризаціи, произведенному веществомъ. Поворотъ очевидно долженъ быть сдѣланъ вправо или влѣво, смотря по тому, взято было вправо — или влѣво вращающее вещество. Таково явленіе для лучей простыхъ, а для бѣлаго, сложнаго луча, оно усложняется вслѣдствіе того, что уголъ вращенія плоскости поляризаціи однимъ и тѣмъ же веществомъ различенъ для различныхъ простыхъ (цвѣтныхъ) лучей, и тѣмъ больше, чѣмъ больше преломляемость луча. — Такимъ образомъ, при бѣломъ лучѣ, полнаго поглощенія свѣта не бываетъ ни при какомъ положеніи передняго поляризующаго снаряда (анализатора), а происходитъ только поглощеніе изъ него извѣстныхъ лучей, и, слѣдовательно, тотъ свѣтъ, который не поглощается, является окрашеннымъ. Это окрашиваніе измѣняется при вращеніи анализатора, и оттѣнки, здѣсь являющіеся, тѣ же, какъ въ ньютоновыхъ кольцахъ. Если, при началѣ опыта, оба поляризующіе снаряда — поляризаторъ и анализаторъ были поставлены такъ, что ихъ плоскости поляризаціи были параллельны, то для веществъ, вращающихъ вправо, цвѣта, измѣняясь, слѣдуютъ одинъ за другимъ при вращеніи анализатора вправо, въ томъ порядкѣ, какъ расположены они въ ньютоновыхъ кольцахъ, начиная отъ периферіи и идя къ центру, а для

Способность вращенія, вѣроятно, зависитъ здѣсь отъ кристаллическаго сложенія вещества. — Органическія тѣла, обладающія способностью вращенія, напротивъ, обнаруживаютъ ее въ растворахъ; а иногда, какъ напримѣръ, сѣрнокислый стрихнинъ — въ кристаллахъ и растворѣ; она принадлежитъ также и многимъ жидкимъ органическимъ соединеніямъ. Здѣсь нѣтъ, слѣдовательно, зависимости между кристаллизаціей и оптической дѣятельностью; послѣдняя гнѣздится въ натурѣ частицъ, и называется поэтому частичною способностью вращенія (pouvoir rotatoire moléculaire). При одинаковыхъ условіяхъ, величина вращенія и его направленіе условливаются натурой веществъ, но опредѣленныхъ отношеній между ними и химическимъ составомъ незамѣчено. Оптическая дѣятельность проявляется преимущественно въ веществахъ, вырабатываемыхъ организмами; вещества того же самаго состава и почти одинаковыхъ химическихъ свойствъ, но полученныя искусственно, синтетическими путями, обыкновенно не дѣйствуютъ на поляризованный лучъ свѣта, между тѣмъ какъ производныя, получаемыя изъ веществъ оптически дѣятельныхъ, часто и сами обладаютъ этою дѣятельностью, хотя величина ея, и даже направленіе, могутъ быть другія. Температура, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и примѣсь извѣстныхъ оптически недѣятельныхъ веществъ, и другія условія могутъ измѣнять величину вращенія и направленіе его, хотя составъ вращающаго вещества остается не измѣненнымъ. Прибавленіе борной кислоты къ раствору обыкновенной (вправо вращающей) виннокаменной кислоты увеличиваетъ вращеніе; нагрѣваніе виннокаменной кислоты уменьшаетъ ея оптическую дѣятельность и дѣлаетъ наконецъ направленіе вращенія обратнымъ. Известковая соль правой виннокаменной кислоты, вращающая, въ водяномъ растворѣ, вправо, вращаетъ влѣво, если растворить ее въ соляной кислотѣ. Вращеніе, производимое растворами обыкновенной (правой) глюкозы (виноградаго сахара), уменьшается при нагрѣваніи; кромѣ того, свѣжій растворъ ея, приготовленный въ холодѣ, вращаетъ

тѣлъ, вращающихъ влѣво—измѣненіе цвѣтовъ, при такомъ же вращеніи анализатора, идетъ наоборотъ. Надобно еще замѣтить, что для одного и того же вращающаго вещества, уголъ отклоненія плоскости поляризаціи, производимаго этимъ веществомъ, пропорціоналенъ толщинѣ его слоя или, что все равно, — количеству вещества, встрѣчаемаго лучемъ на своемъ пути. Въ растворахъ, очевидно, вращеніе будетъ пропорціонально также концентраціи.

*

сильнѣе тотчасъ послѣ приготовленія и — слабѣе чрезъ нѣсколько времени.

101. Если вещество оптически дѣятельное способно кристаллизоваться, то почти всегда, на его кристаллахъ, присутствуютъ полугранныя (геміэдрическія) плоскости [1]). Такія плоскости являются и на кристаллахъ кварца. Опредѣленному правому или лѣвому положенію геміэдрическихъ плоскостей отвѣчаетъ и опредѣленное направленіе вращенія: кристаллы кварца, вращающіе вправо, обладаютъ правыми,—а вращающіе влѣво,—лѣвыми полугранными плоскостями. Если перекристаллизовать кристаллы вещества, обладающія одинаковой опредѣленной геміэдріей, и если это вещество обнаруживало оптическую дѣятельность только въ кристаллическомъ видѣ, то опять получаются кристаллы съ обѣими геміэдріями. Напротивъ, въ кристаллахъ веществъ, обладающихъ способностью молекулярнаго вращенія, опредѣленному и постоянному направленію послѣдняго, соотвѣтствуетъ опредѣленная постоянная геміэдрія: всѣ кристаллы обыкновенной виннокаменной кислоты постоянно обнаруживаютъ одну и ту же геміэдрію. — Здѣсь замѣчательны отношенія, впервые указанныя Pasteur'омъ: для нѣкоторыхъ органическихъ веществъ, напримѣръ, для виннокаменной кислоты, существуютъ видоизмѣненія, не отличающіяся составомъ и химическими свойствами, но отличныя по оптической дѣятельности. Кромѣ обыкновенной, правой виннокаменной кислоты, извѣстна лѣвая виннокаменная кислота, вращающая плоскость поляризаціи влѣво, а также еще — и оптически недѣйствующая виннокаменная кислота, вовсе не имѣющая вліянія на поляризованный лучъ свѣта. Правая и лѣвая виннокаменныя кислоты обнаруживаютъ значительную склонность къ соединенію между собою, и даютъ при этомъ виноградную или паравиннокаменную кислоту, также не дѣйствующую на поляри-

---

[1]) Полугранными плоскостями называются тѣ, которыя притупляютъ не всѣ одноименныя части кристалла, а только половину ихъ. Увеличеніе притупленія этими плоскостями перевело бы кристаллъ въ полугранную форму: изъ октаэдра произойдетъ, напримѣръ, такимъ образомъ правильный тетраэдръ. Если геміэдрія является въ формахъ, принадлежащихъ не въ правильной системѣ, то полугранныя плоскости могутъ являться то на одной, то на другой, противоположной сторонѣ кристалла. Одинъ кристаллъ представляетъ тогда какъ бы отраженіе другаго въ зеркалѣ, ихъ формы будутъ не совмѣщаемы (non superposables), и становится возможнымъ, по положенію полугранныхъ плоскостей, отличать правую и лѣвую геміэдрію.

зованный лучъ, но отличную отъ собственно такъ называемой не дѣйствующей кислоты и способную снова разлагаться на правую и лѣвую виннокаменную кислоты. Кристаллы лѣвой виннокаменной кислоты постоянно обнаруживаютъ лѣвую геміэдрію, между тѣмъ какъ на кристаллахъ не дѣйствующей виннокаменной и виноградной кислотъ, полугранныя плоскости не появляются вовсе. Подобныя же отношенія замѣчены и для нѣкоторыхъ другихъ веществъ. И такъ, здѣсь причина различнаго вращенія, и соотвѣтствующей тому геміэдріи, гнѣздится въ самихъ частицахъ вещества: въ нихъ обнаруживается не совмѣстимость, и отсюда, для упомянутыхъ явленій, — названіе частичной диссиметріи (dissymétrie moléculaire), данное Pasteur'омъ.

Такимъ образомъ, молекулярная диссиметрія является причиною изомеріи веществъ, — изомеріи весьма тонкой, обнаруживающейся почти только геміэдріей и различіемъ отношеній къ поляризованному лучу. Необходимо замѣтить однако же, что съ различіемъ оптическимъ соединяются еще иногда и нѣкоторыя отличія въ степени растворимости нѣкоторыхъ производныхъ, въ количествѣ ихъ кристаллизаціонной воды и т. п.; особенно же замѣчательно то обстоятельство, что химическое содержаніе диссимметричныхъ веществъ, почти одинаковое, когда они соединены съ веществами оптически недѣятельными, становится весьма различно въ соединеніяхъ съ оптически дѣятельными тѣлами: правая и лѣвая виннокаменныя кислоты даютъ, съ нѣкоторыми оптически дѣятельными органическими щелочами, соединенія сильно различающіяся большинствомъ своихъ свойствъ. Не менѣе интересно также различіе отношеній правой и лѣвой кислоты къ нѣкоторымъ низшимъ организмамъ (Pasteur), — отношеніе, обнаруживающееся при броженіи: правая кислота, при этомъ, легко измѣняется, а лѣвая остается не измѣненною.

Химическія дѣйствія свѣта. 102. Извѣстно, что простые (цвѣтные) лучи, лежащіе къ фіолетовой сторонѣ спектра, и преимущественно лучи ультрафіолетовые, невидимые для глаза, способны производить различныя химическія дѣйствія; такъ, напр., многія серебряныя соединенія, подъ вліяніемъ свѣта, претерпѣваютъ разложеніе; водородъ и хлоръ, подъ тѣмъ же вліяніемъ, вступаютъ въ соединеніе и проч. Вліяніе свѣта на химическія измѣненія углеродистыхъ веществъ уже видно изъ его значенія для жизненнаго процесса растеній, но, кромѣ того, и при менѣе сложныхъ химическихъ явленіяхъ, имѣющихъ мѣсто въ углеродистыхъ

веществахъ, свѣтъ часто способенъ играть важную роль. Его вліяніе обнаруживается здѣсь преимущественно въ образованіи или разложеніи галоидныхъ производныхъ: одни изъ нихъ происходятъ при содѣйствіи свѣта (фосгенъ или хлорокись углерода, различные продукты охлоренія, являющіеся при дѣйствіи хлора на органическія тѣла, вслѣдствіе замѣщенія имъ водорода и т. п.), другія (нѣкоторыя іодистыя соединенія) разлагаются, выдѣляя свободный галоидъ.

Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что опредѣленное количество свѣта способно произвести химическое дѣйствіе только въ опредѣленномъ количествѣ веществъ, или, другими словами,—для опредѣленнаго химическаго дѣйствія тратится (переходитъ въ новую форму работы) опредѣленное количество свѣта [1]).

Химическія дѣйствія электричества. Электролизъ — разложеніе химическихъ соединеній электрическимъ токомъ — не имѣетъ для органическихъ веществъ того значенія, какъ для тѣлъ минеральныхъ; органическія тѣла почти никогда не бываютъ проводниками электричества, и дѣйствія тока, которыя имѣютъ мѣсто въ ихъ водяныхъ растворахъ, являются обыкновенно какъ слѣдствія химическаго вліянія кислорода или водорода, происходящихъ отъ разложенія воды [2]). Съ другой стороны, тотъ законъ, что электрическій токъ, проходя послѣдовательно чрезъ различныя соединенія, и разлагая каждое изъ нихъ, выдѣляетъ вездѣ составныя части въ эквивалентныхъ количествахъ — представляетъ много интереса въ теоретическомъ отношеніи. Фактъ, подобный, напримѣръ, тому, что желѣзо, обнаруживая въ соляхъ окиси атомность въ полтора раза большую, чѣмъ въ соляхъ закиси, выдѣляется однимъ и тѣмъ же токомъ изъ вторыхъ солей, въ количествѣ въ полтора раза большемъ, нежели изъ первыхъ, — доста-

---

[1]) Повидимому, существуютъ интересныя соотношенія между отношеніемъ тѣлъ къ тепловымъ лучамъ и ихъ химическимъ составомъ (Tyndall). Большая или меньшая способность поглощать или испускать тепловые лучи (радіація) до нѣкоторой степени зависитъ отъ химическаго состава частицы и увеличивается въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ усложненіемъ послѣдней.

[2]) Это дѣйствіе, впрочемъ, представляетъ тотъ интересъ, что оно можетъ вызывать весьма чистыя химическія превращенія, такъ напр., при электролизѣ раствора солей нѣкоторыхъ органическихъ кислотъ группа $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ выдѣляется въ видѣ углекислоты и воды, а бывшая съ ней связанною углеводородная группа отдѣляется въ видѣ частицы углеводорода.

точно указываетъ на важность отношенія между химическимъ дѣйствіемъ электричества и понятіемъ объ атомности, играющемъ нынѣ столь важную роль въ химической теоріи [1]).

Что касается до статическаго электричества, то нельзя не замѣтить, что оно можетъ являться факторомъ, производящимъ важныя измѣненія въ химическихъ свойствахъ; таковъ случай превращенія, дѣйствіемъ его, кислорода въ озонъ.

---

[1]) При допущеніи едва ли подлежащей сомнѣнію и согласной съ принципомъ сохраненія силъ эквивалентности между электричествомъ, теплотой, химизмомъ и видимой механической работой, возможно примѣнить химическое дѣйствіе тока для измѣренія работы, производимой извѣстнымъ химическимъ процессомъ. Принявъ химическую реакцію, количество работы которой въ видѣ теплоты уже измѣрено и извѣстно, за причину электрическаго тока и заставляя этотъ токъ производить химическое дѣйствіе, наблюдая въ то же время выдѣляющееся количество теплоты, мы можемъ на основаніи выше упомянутой эквивалентности опредѣлить количество работы, необходимое для произведенія этого химическаго дѣйствія (Stille).

ЧАСТНОСТИ.

КЛАССЪ ПЕРВЫЙ.

СОЕДИНЕНІЯ УГЛЕРОДА СЪ ОДНОАТОМНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.

ПЕРВАЯ ГРУППА.

Углеводороды.

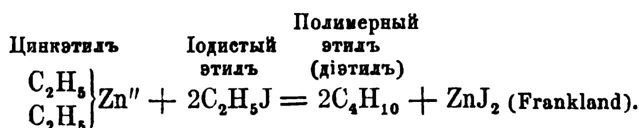
Способы образованія углеводородовъ вообще. 103. Углеродъ вступаетъ въ соединеніе съ водородомъ трудно и только при особыхъ условіяхъ. Прямое соединеніе угля и водорода, взятыхъ въ свободномъ состояніи (образованіе ацетилена C_2H_2, см. ниже § 110), происходитъ подъ вліяніемъ сильнаго электрическаго тока, когда онъ раскаливаетъ угольные полюсы, помѣщенные въ атмосферѣ водорода, и даетъ электрическій свѣтъ (Berthelot). Уголь соединяется также съ водородомъ, если оба элемента, въ моментъ выдѣленія ихъ изъ соединенія, встрѣчаются одинъ съ другимъ при возвышенной температурѣ: при пропусканіи чрезъ раскаленную мѣдь смѣси паровъ углесѣры съ сѣроводородомъ или сѣроводорода съ окисью углерода, могутъ образоваться — болотный газъ CH_4, этиленъ C_2H_4 и пропиленъ C_3H_6 (Berthelot). Соединяя уголь съ нѣкоторыми элементами и замѣщая послѣдніе водородомъ, можно получить углеводороды; такимъ образомъ хлороуглеродистыя соединенія даютъ углеводороды, при возстановляющемъ дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія (in statu nascendi, nascirender Wasserstoff);—углеродистый кальцій, подвергаясь двойному разложенію съ водою, производитъ углеводородъ ацетиленъ и водную известь (Wöhler). Углеводороды газообразные и жидкіе происходятъ также при раствореніи въ кислотахъ чугуна, преимущественно бѣлаго, заключающаго, сравнительно, значительное количество химически соединеннаго угля (Proust, Schrötter, Reynolds, Schafhäutl, Kastner, Hahn). Обыкновеннѣйшій слу-

чай образованія различныхъ углеводородовъ представляетъ сухая перегонка углеродистыхъ веществъ, преимущественно состоящихъ изъ угля, водорода и кислорода. Такъ какъ нѣкоторыя изъ тѣлъ, могущихъ производить этимъ способомъ углеводороды (напр. муравейная кислота), могутъ быть сами приготовлены синтетически изъ элементовъ, то такое полученіе углеводородовъ представляетъ одинъ изъ непрямыхъ способовъ ихъ синтеза (Berthelot).

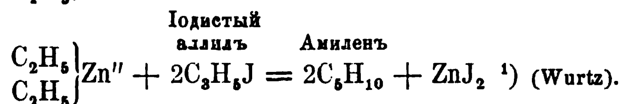
Углеводороды, происходящіе изъ разныхъ органическихъ веществъ, сухой перегонкой, содержатъ или то же количество угля въ частицѣ, какое было въ этихъ органическихъ тѣлахъ, или меньшее, или бо̀льшее число паевъ его. Послѣдній случай будетъ представлять синтезъ, такъ какъ углеродные паи здѣсь входятъ въ соединеніе другъ съ другомъ (см. § 39). Все это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что разные углеводороды могутъ испытывать при высокой температурѣ весьма разнообразныя превращенія: они частью разлагаются, съ отдѣленіемъ нѣкотораго количества углерода или водорода, частью—и это въ особенности относится до углеводородовъ, отдаленныхъ отъ предѣла—переходятъ въ полимеры. Многіе углеводороды опять могутъ вступать во взаимнодѣйствіе, или между собою, или съ водородомъ, и давать начало новымъ сложнѣйшимъ или простѣйшимъ углеводородамъ (Berthelot). Такъ, болотный газъ CH_4, простѣйшій изъ углеводородовъ, можетъ дать (при накаливаніи въ запаянной трубкѣ) нафталинъ $C_{10}H_8$ и водородъ, или (при дѣйствіи искры сильнаго индукціоннаго аппарата) ацетиленъ C_2H_2 и водородъ. Этиленъ C_2H_4 даетъ при нагрѣваніи предѣльный углеводородъ C_2H_6 и ацетиленъ C_2H_2, или также (въ сильномъ краснокалильномъ жару) уголь и болотный газъ, а этотъ послѣдній можетъ частью распадаться на уголь и водородъ. При температурѣ размягченія стекла, ацетиленъ превращается въ полимеры — бензолъ C_6H_6, стиролъ C_8H_8, и метастиролъ; онъ можетъ также соединяться съ этиленомъ, бензоломъ и нафталиномъ, давая начало новымъ углеводородамъ (съ этиленомъ, вѣроятно, кротониленъ C_4H_6). При тѣхъ же условіяхъ ацетиленъ и этиленъ могутъ соединяться съ водородомъ, и т. д. Само собою разумѣется, что подобныя реакціи, такъ какъ онѣ почти всегда сложны и не чисты, могутъ служить лишь весьма слабою опорною точкою при сужденіи о химическомъ строеніи того или другаго углеводорода. Вообще же, кажется, можно сказать, что, съ одной стороны, углеводороды, богатые углемъ, наименѣе предѣльные и преимущественно обладающіе значительнымъ

вѣсомъ частицы, съ другой—простѣйшіе изъ предѣльныхъ—болѣе способны сопротивляться дѣйствію жара, чѣмъ углеводороды предѣльные или недалеко отстоящіе отъ предѣла и одаренные среднимъ вѣсомъ частицы.

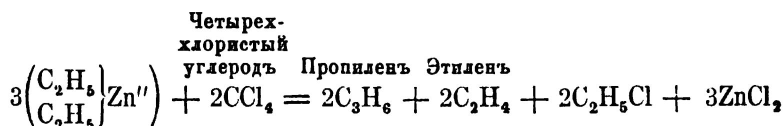
104. Переходы отъ углеводородовъ низшей сложности,—обладающихъ меньшимъ вѣсомъ частицы, —къ высшимъ могутъ совершаться и посредствомъ чистыхъ реакцій, въ которыхъ является возможность слѣдить за ходомъ превращенія. Такъ вообще, галоидныя производныя углеводородовъ, дѣйствуя на металлорганическія соединенія (соединенія углеводородныхъ радикаловъ съ металлами), могутъ образовать галоидное соединеніе металла, между тѣмъ какъ углеродные паи, связывавшіе, съ одной стороны, металлъ, съ другой — галоидъ, вступаютъ въ соединеніе другъ съ другомъ (срав. § 39) и производятъ углеводороды съ болѣе возвышеннымъ вѣсомъ частицы. Напримѣръ:



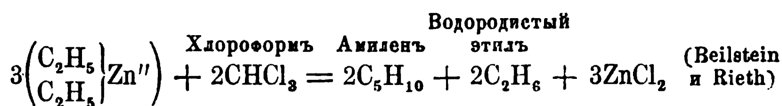
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn'' + 2C_2H_5J = 2C_4H_{10} + ZnJ_2 \text{ (Frankland).}$$



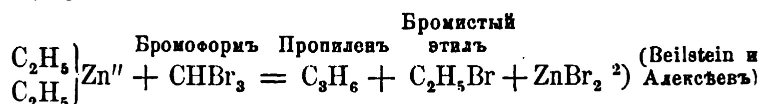
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn'' + 2C_3H_5J = 2C_5H_{10} + ZnJ_2 \text{ [1] (Wurtz).}$$



$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''\right) + 2CCl_4 = 2C_3H_6 + 2C_2H_4 + 2C_2H_5Cl + 3ZnCl_2$$



$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''\right) + 2CHCl_3 = 2C_5H_{10} + 2C_2H_6 + 3ZnCl_2 \text{ (Beilstein и Rieth)}$$



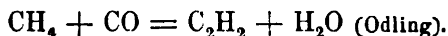
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn'' + CHBr_3 = C_3H_6 + C_2H_5Br + ZnBr_2 \text{ [2] (Beilstein и Алексѣевъ)}$$

---

[1]) Въ этой реакціи происходятъ вмѣстѣ съ C_5H_{10} еще и другіе различные углеводороды C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n}, представляющіе, вѣроятно, продукты второстепенныхъ разложеній.

[2]) Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что аналогичныя бромистыя и хлористыя соединенія даютъ иногда, подъ одинаковыми условіями, различныя реакціи. Приведенныя здѣсь уравненія, выражающія дѣйствіе хлороформа и бромоформа на цинкэтилъ, указываютъ одинъ изъ замѣчательныхъ случаевъ такого различія.

Непредѣльныя углеводородныя частицы или группы, самостоятельно не существующія, могутъ также вступать въ соединеніе между собою при выдѣленіи ихъ изъ соединеній: дѣйствіемъ натрія изъ іодистаго аллила получается такимъ образомъ углеводородъ діаллилъ C_6H_{10} (Berthelot и De Lucas), изъ бромистаго фенила (бромбензола) C_6H_5Br — углеводородъ дифенилъ $C_{12}H_{10}$; изъ смѣси двухъ галоидныхъ соединеній могутъ, точно также, чрезъ потерю галоида и взаимное соединеніе углеводородныхъ группъ, происходить болѣе сложные углеводороды; напр., іодистый этилъ C_2H_5J, и іодистый бутилъ C_4H_9J, съ натріемъ производятъ углеводородъ этилъ-бутилъ C_6H_{14} (Wurtz), а іодистый мэтилъ CH_3J и C_6H_5Br такимъ же образомъ даютъ толуолъ C_7H_8 (Fittig и Tollens); электролитическое или иное окисленіе уксуснокислаго калія, причемъ отдѣляется группа (CH_3), ведетъ къ образованію углеводорода C_2H_6; изъ іодистаго мэтилена CH_2J_2, при нагрѣваніи съ водою и мѣдью, образуется этиленъ C_2H_4 (Бутлеровъ) и его высшіе гомологи и т. д. Интересны также реакціи усложненія, происходящія при возвышенной температурѣ между болотнымъ газомъ и окисью углерода, и дающія ацетиленъ C_2H_2 или пропиленъ, C_3H_6:



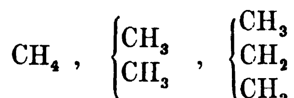
$$CH_4 + CO = C_2H_2 + H_2O \text{ (Odling).}$$

$$2CH_4 + CO = C_3H_6 + H_2O \text{ (Berthelot).}$$

Частицы непредѣльныхъ углеводородовъ могутъ еще соединяться между собою — удвояться, утрояться и т. д. и производить полимеры, при дѣйствіи сѣрной кислоты, хлористаго цинка и пр.; напр., амиленъ C_5H_{10} переходитъ такимъ образомъ въ діамиленъ $C_{10}H_{20}$, въ тріамиленъ $C_{15}H_{30}$ и пр. (Berthelot). Подобнымъ же образомъ относятся и его различные гомологи, также какъ и нѣкоторые другіе непредѣльные углеводороды.

Предѣльные углеводороды. 105. Согласно теоретическимъ понятіямъ, изложеннымъ выше, въ гомологичномъ рядѣ предѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n+2} можно ожидать случаи изомеріи для высшихъ членовъ, начиная съ 4-го, между тѣмъ какъ для низшихъ трехъ членовъ CH_4, C_2H_6 и C_3H_8 изомерія, съ точки зрѣнія химическаго строенія, представляется невозможною, если только единицы сродства, принадлежащаго углеродному паю, не различаются одна отъ другой по своему дѣйствію (см. § 47). — Въ самомъ дѣлѣ, для приведенныхъ трехъ простѣйшихъ членовъ

не мыслимо другаго способа связи между углеродными паями и другаго распредѣленія водородныхъ паевъ относительно паевъ углерода, кромѣ выраженныхъ формулами:



$$CH_4\ ,\quad \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} ,\quad \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$$

или, что все равно, формулами:

$$CH_4,\quad CH_3(CH_3),\quad CH_3[CH_2(CH_3)]$$ [1])

Между тѣмъ, для 4-го члена гомологичнаго ряда предѣльныхъ углеводородовъ C_4H_{10}, является возможность двухъ различныхъ случаевъ, для 5-го C_5H_{12},—трехъ случаевъ, для 6-го—уже 8 случаевъ химическаго строенія и т. д.

Къ такому заключенію легко придти, если разсматривать каждый изъ предѣльныхъ углеводородовъ какъ происходящій изъ непосредственно низшаго гомолога его, чрезъ замѣщеніе одного пая водорода радикаломъ мэтиломъ $(CH_3)'$ (срав. примѣчаніе къ § 46) [2]).

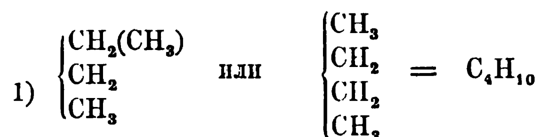
[1]) Эти два рода формулъ, также какъ и приведенныя въ § 46 для выраженія случаевъ изомеріи радикала бутила (C_4H_9), и какъ вообще тѣ, которыя употреблены въ общей части этого сочиненія, могутъ служить образцомъ всѣхъ другихъ. — Тотъ или другой видъ формулъ, или формулы смѣшанныя напр. $\begin{cases} CH_2(CH_3) \\ CH_3 \end{cases}$ и пр., всегда будутъ приводиться здѣсь въ смыслѣ полныхъ или сокращенныхъ формулъ химическаго строенія (раціональныхъ формулъ.— см. § 38): онѣ будутъ выражать способъ химической связи или между всѣми, или между нѣкоторыми элементарными паями, находящимися въ частицѣ.

[2]) Употребляя тотъ или другой способъ разсмотрѣнія, какъ пріемъ для нахожденія формулы строенія, во избѣжаніе ошибокъ, должно всякій разъ обращать строгое вниманіе на то, чтобы найденныя формулы, дѣйствительно, выражали различные случаи химическаго строенія. Напр., желая прійти къ формулѣ углеводорода C_3H_8 и считая его происшедшимъ чрезъ замѣщеніе водорода въ болотномъ газѣ CH_4, мы получили бы

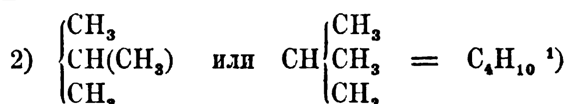
1. $CH_3(C_2H_5)$ 2. $CH_2(CH_3)_2$

и могли бы полагать съ перваго взгляда, что дѣйствительно имѣемъ дѣло съ двумя различными случаями; но, написавъ первую формулу подробнѣе, $CH_3[CH_2(CH_3)]$, легко видѣть, что обѣ формулы представляютъ одинъ и тотъ же случай строенія $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$.

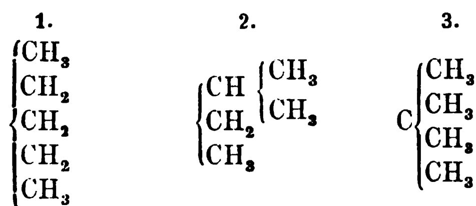
При этомъ становится очевиднымъ, что въ углеводородѣ $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ могутъ быть два случая такого замѣщенія:



и



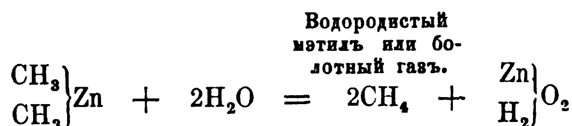
Далѣе, ясно, что для двухъ формулъ, выражающихъ два случая химическаго строенія, возможные для углеводорода C_4H_{10}, можетъ быть всего три различныхъ случая замѣщенія водорода мэтиломъ, и что, слѣдовательно, для углеводорода C_5H_{12} теоретически возможны три случая химическаго строенія



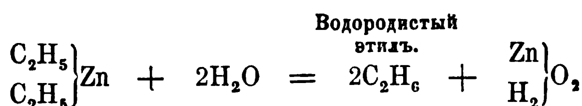
106. Факты, относящіеся къ изомеріи предѣльныхъ углеводородовъ, сдѣлались извѣстными въ послѣдніе годы. Правда, привыкли различать по происхожденію,—называть различными именами и считать изомерными нѣкоторые предѣльные углеводороды, получаемые не аналогичными реакціями, но новѣйшія наблюденія показали, что такое предвзятое мнѣніе мало отвѣчаетъ фактамъ. Производя названіе предѣльныхъ углеводородовъ отъ именъ одноатомныхъ радикаловъ $(C_nH_{2n+1})'$,—мэтила $(CH_3)'$, этила $(C_2H_5)'$, пропила $(C_3H_7)'$, бутила $(C_4H_9)'$ и т. д., называли и называютъ часто и нынѣ водородистыми радикалами тѣ, которые происходятъ чрезъ замѣщеніе водородомъ металла металлорганическихъ соединеній, или галоида въ предѣльныхъ галоид-

[1]) Этотъ послѣдній можно разсматривать, какъ трехмэтилированный болотный газъ (форменъ), и назвать его триметилформеномъ.

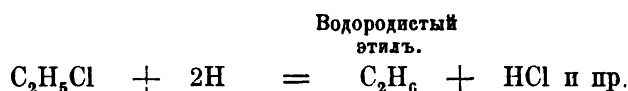
ныхъ производныхъ углеводородовъ. Такимъ образомъ происходятъ:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn + 2H_2O = \underset{\text{Водородистый мэтилъ или болотный газъ.}}{2CH_4} + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

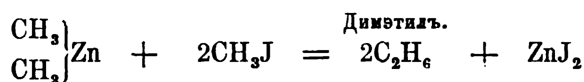


$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn + 2H_2O = \underset{\text{Водородистый этилъ.}}{2C_2H_6} + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

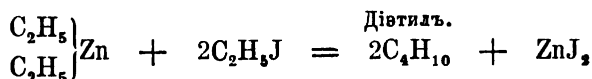


$$C_2H_5Cl + 2H = \underset{\text{Водородистый этилъ.}}{C_2H_6} + HCl \text{ и пр.}$$

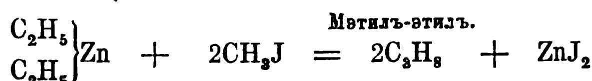
Тоже названіе водородистыхъ радикаловъ прилагалось и обыкновенно прилагается и къ предѣльнымъ углеводородамъ, находящимся между продуктами сухой перегонки; между тѣмъ какъ предѣльные углеводороды, образующіеся при двойныхъ разложеніяхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ съ металлорганическими соединеніями (Frankland), — при электролизѣ солей одноосновныхъ кислотъ $C_nH_{2n}O_2$ (Kolbe), — при дѣйствіи натрія на галоидныя соединенія или смѣсь галоидныхъ соединеній (Wurtz, Fittig) — получаютъ названіе полимерныхъ радикаловъ и смѣшанныхъ радикаловъ. Напримѣръ:



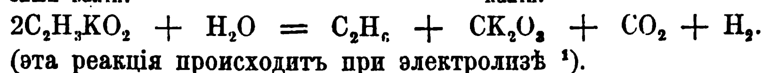
$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn + 2CH_3J = \underset{\text{Димэтилъ.}}{2C_2H_6} + ZnJ_2$$



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn + 2C_2H_5J = \underset{\text{Діэтилъ.}}{2C_4H_{10}} + ZnJ_2$$



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn + 2CH_3J = \underset{\text{Мэтилъ-этилъ.}}{2C_3H_8} + ZnJ_2$$

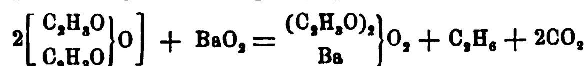


$$\underset{\text{Уксуснокислый калій.}}{2C_2H_3KO_2} + H_2O = \underset{\text{Димэтилъ.}}{C_2H_6} + \underset{\text{Углекислый калій.}}{CK_2O_3} + CO_2 + H_2.$$

(эта реакція происходитъ при электролизѣ [1]).

---

[1]) Легкій способъ полученія димэтила основывается на дѣйствіи избытка перекиси барія на уксусный ангидридъ, при нагрѣваніи (Schützenberger):

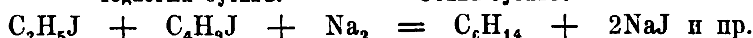


$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right] + BaO_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_6 + 2CO_2$$

Іодистый амилъ. Діамилъ.

$$2C_5H_{11}J + Na_2 = C_{10}H_{22} + 2NaJ$$

Іодистый бутилъ. Этилъ-бутилъ.



$$C_2H_5J + C_4H_9J + Na_2 = C_6H_{14} + 2NaJ \text{ и пр.}$$

Кромѣ тѣхъ реакцій, о которыхъ было сказано выше, предѣльные углеводороды могутъ получаться потерею угольной кислоты изъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ (см. § 168) состава $C_nH_{2n}O_2$ и двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ $C_nH_{2n-4}O_4$ (см. § 183), $C_nH_{2n-2}O_4$, при сухой перегонкѣ со щелочами.—Кислоты отдѣляютъ при этомъ углекислоту. Напримѣръ:

Уксусная кислота. Болотный газъ.

$$C_2H_4O_2 - CO_2 = CH_4 \text{ (Dumas, Persoz)}$$

Себациновая кислота. Водородистый октилъ.

$$C_{10}H_{18}O_4 - 2CO_2 = C_8H_{18} \text{ (Riche)}$$

Цѣлый рядъ гомологичныхъ предѣльныхъ углеводородовъ можетъ образоваться чрезъ отнятіе воды у одноатомныхъ алкоголей, причемъ главными продуктами являются, однако же, (см. ниже) непредѣльные углеводороды C_nH_{2n}.—Таково, напр., дѣйствіе хлористаго цинка на амильный алкоголь $C_5H_{12}O$ (Wurtz). Далѣе, цѣлые ряды предѣльныхъ и непредѣльныхъ гомологичныхъ углеводородовъ содержатся въ продуктахъ сухой перегонки, находящихся въ природѣ или приготовленныхъ искусственно, напр., въ американской нефти, керосинѣ, въ наиболѣе летучей части дегтя каменнаго угля и пр. Водородистые радикалы, полимерные радикалы и различные смѣшанные радикалы обыкновенно считались между собою изомерными, но въ послѣдніе годы доказана была (Schorlemmer) тожественность водородистаго этила и диметила (см. § 105), и можно было предвидѣть, что то же самое имѣетъ мѣсто и по отношенію ко многимъ другимъ предѣльнымъ углеводородамъ, считающимся изомерными. Понятіе о химическомъ строеніи могло служить здѣсь руководителемъ; можно было, напр., ожидать, что діэтилъ, образующійся соединеніемъ между

Реакція эта — при которой, также какъ при электролизѣ, выдѣляется углеводородная группа кислоты — вѣроятно можетъ прилагаться и къ другимъ болѣе сложнымъ аналогамъ.

собою двухъ паевъ этила $(C_2H_5)' = \left[\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \end{cases}\right]'$, обладаетъ химическимъ строеніемъ, выражающимся формулою $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} = \begin{cases} CH_2(CH_3) \\ CH_2(CH_3) \end{cases}$ и будетъ тожественъ съ тѣмъ водородистымъ бутиломъ, который происходитъ чрезъ замѣщеніе хлора водородомъ въ изомерныхъ хлористыхъ бутилахъ C_4H_9Cl, имѣющихъ химическое строеніе $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ и $\begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$. Въ самомъ дѣлѣ, тожественность эта подтверждается, до нѣкоторой степени, фактически тѣмъ обстоятельствомъ, что хлористое производное C_4H_9Cl, полученное дѣйствіемъ хлора на полимерный этилъ, можно превратить въ обыкновенную бутириновую кислоту (Schöyen), которая, судя по всѣмъ аналогіямъ, должна такимъ же путемъ образоваться и изъ упомянутаго водородистаго бутила $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$.

Съ другой стороны, принимая во вниманіе изомерію алкогольныхъ радикаловъ $(C_nH_{2n+1})'$, содержащихъ болѣе 2-хъ паевъ угля, уже доказанную опытомъ (см. ниже § 129), не трудно было понять, какъ часто, вообще, смѣшанные или полимерные радикалы, получаемые изъ изомерныхъ галоидныхъ производныхъ, должны быть не тожественны, а только изомерны между собою. Напримѣръ, можно было съ увѣренностью ожидать, что тожественный съ діэтиломъ водородистый бутилъ, который будетъ происходить изъ хлористаго бутила $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$, путемъ замѣщенія хлора водородомъ, долженъ, по всей вѣроятности, отличаться отъ того углеводорода C_4H_{10}, который подобнымъ же замѣщеніемъ можетъ образоваться изъ хлористаго бутила $CCl\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$.

106a. Всѣ эти выводы вскорѣ были вполнѣ оправданы фактами. Предѣльные углеводороды американской нефти обладаютъ, какъ видно, строеніемъ $\begin{cases}CH_3\\C_nH_{2n}\\CH_3\end{cases}$. Они даютъ, вообще, охлореніемъ и послѣдующими двойными разложеніями, алкоголи нормальные. Нѣкоторые смѣшанные радикалы $\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\C_mH_{2m+1}\end{cases}$ при изслѣдованіи (Schorlemmer) оказались также тожественными съ углеводородами нефти.—Въ самомъ дѣлѣ, если радикалы C_nH_{2n+1} принадлежатъ нормальнымъ алкоголямъ, т. е. имѣютъ строеніе $\begin{cases}CH_3\\C_nH_{2n}\end{cases}$, то предѣльные углеводороды, получаемые соединеніемъ двухъ такихъ радикаловъ, какова бы ни была сложность послѣднихъ, должны всегда имѣть строеніе $\begin{cases}CH_3\\C_nH_{2n}\\CH_3\end{cases}$. Напр., діэтилъ $\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$ будетъ $=\begin{cases}CH_3\\(CH_2)_2\\CH_3\end{cases}$ и мэтил-пропилъ $\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ $\left(\text{гдѣ } C_3H_7 = = CH_2(C_2H_5)\right)$ будетъ тоже $=\begin{cases}CH_3\\(CH_2)_2\\CH_3\end{cases}$ и т. д.

Далѣе оказалось, что этил-амилъ C_7H_{16} изомеренъ съ углеводородомъ, получаемымъ изъ кислоты азелаиновой (ср. § 185 и 186) (Schorlemmer), также какъ и дѣйствительно существующій углеводородъ $CH(CH_3)_3$—тримэтилформенъ изомеренъ съ діэтиломъ.

106b. До сихъ поръ число полученныхъ предѣльныхъ углеводородовъ, строеніе которыхъ извѣстно съ нѣкоторою достовѣрностью, еще, однако, довольно незначительно. Кромѣ діэтила и только что упомянутаго тримэтилформена, сюда главнымъ образомъ относятся еще діэтил-димэтилформенъ $C(CH_3)_2(C_2H_5)_2$ и діизопропилъ $\begin{cases}CH(CH_3)_2\\CH(CH_3)_2\end{cases}$. Тримэтилформенъ полученъ дѣйствіемъ цинка на іодопроизводное такъ называемаго тримэтилкарбинола, или третичнаго псейдобутильнаго алкоголя $\left.\begin{matrix}C(CH_3)_3\\H\end{matrix}\right\}O$ (Бутлеровъ):

$$2[C(CH_3)_3J] + Zn = CH(CH_3)_3 + C_4H_8 + ZnJ_2.$$

При этомъ вмѣстѣ съ тѣмъ образуется, какъ видно изъ уравненія, одно изъ видоизмѣненій бутилена C_4H_8.

Димэтил-діэтилформенъ происходитъ при дѣйствіи цинкэтила $(C_2H_5)_2Zn$ на такъ называемый мэтилхлорацетолъ $CCl_2(CH_3)_2$ (Friedel и Ladenburg); діизопропилъ полученъ Schorlemmer'омъ.

Такъ какъ нынѣ — что будетъ видно подробнѣе ниже — извѣстно строеніе довольно большого числа алкоголей, то взаимное соединеніе ихъ радикаловъ и соединеніе ихъ съ водородомъ можетъ служить богатымъ источникомъ полученія углеводородовъ опредѣленнаго строенія.

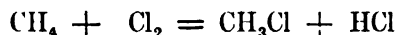
107. При обыкновенной температурѣ, простѣйшіе предѣльные углеводороды газообразны, одаренные среднимъ вѣсомъ частицы — жидки, а болѣе сложные, присутствующіе, вѣроятно, въ парафинѣ, — тверды. Летучесть ихъ вообще уменьшается съ возвышеніемъ вѣса частицы. Для предѣльныхъ углеводородовъ одинаковаго эмпирическаго состава, но различнаго происхожденія, найдены близкія, но не вполнѣ одинаковыя точки кипѣнія, и еще не рѣшено, условливается ли это различіе несовершенной чистотой веществъ, которыя подвергались изслѣдованію, или ихъ изомеріей. Послѣдняя, зависящая, какъ видно изъ сказаннаго выше, отъ незначительныхъ различій въ химическомъ строеніи, по всей вѣроятности, должна выражаться лишь незначительными различіями физическихъ и химическихъ свойствъ [1]). Предѣльные углеводороды, вообще, не растворимы въ водѣ, и жидкіе изъ нихъ легче ея. Всѣ они горючи и даютъ при сгораніи, подобно другимъ органическимъ веществамъ, пламя тѣмъ болѣе яркое, чѣмъ больше въ нихъ угля относительно водорода, т. е. чѣмъ выше стоятъ они въ гомологичномъ рядѣ — чѣмъ значительнѣе вѣсъ ихъ частицы.

Подобно предѣльнымъ тѣламъ вообще, эти углеводороды способны подвергаться только одному виду реакціи — замѣщенію. Хлоръ или бромъ, дѣйствуя на нихъ, обыкновенно производятъ выдѣленіе водорода въ видѣ галоидоводородной кислоты и образуютъ галоидныя производныя, содержащія болѣе или менѣе галоида,

---

[1]) Діэтилъ и триметилформенъ, два наилучше извѣстныхъ предѣльныхъ углеводорода, показываютъ, однако, значительную разницу въ температурахъ кипѣнія. Оба при обыкновенной температурѣ газообразны. Діэтилъ сгущается въ жидкость, подъ обыкновеннымъ давленіемъ, уже около 0°, а триметилформенъ только около —17° (Бутлеровъ).

смотря по энергіи дѣйствія, природѣ углеводорода и по условіямъ, при которыхъ происходила реакція (ср. § 119а). Напримѣръ:



$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl$$

и вообще

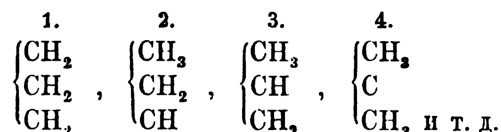
$$C_nH_{2n+2} + mCl_2 = C_nH_{(2n+2)-m}Cl_m + mHCl$$ [1]

Замѣщая галоидъ при помощи двойныхъ разложеній, удается перейти отъ углеводородовъ къ другимъ веществамъ: вводя, напр., водяной остатокъ (HO)′ вмѣсто галоида, получаютъ алкоголи, замѣняя галоидъ одноатомнымъ амміакальнымъ остаткомъ $(NH_2)'$, производятъ щелочи — такъ называемые амины.

Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n}. 108. A priori можно предвидѣть для непредѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n} случаи изомеріи болѣе многочисленные, чѣмъ для углеводородовъ предѣльныхъ. Для формулы C_2H_4 мыслимы два случая химическаго строенія (ср. § 69а):

1. $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ и 2. $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$

между тѣмъ какъ предѣльный углеводородъ, содержащій тоже количество угля, можетъ представлять только одинъ случай химическаго строенія (см. выше). Для C_3H_6 возможны уже четыре случая:



1. $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$, 2. $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH \end{cases}$, 3. $\begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$, 4. $\begin{cases} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{cases}$ и т. д.

Фактовъ, сюда относящихся, нѣтъ еще почти вовсе. До сихъ поръ извѣстенъ только одинъ углеводородъ состава C_2H_4 — этиленъ. [2]) Такъ какъ онъ можетъ образоваться чрезъ взаимное соединеніе двухъ группъ CH_2 (см. § 104), (и по нѣкоторымъ другимъ

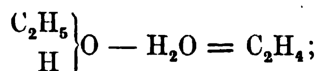
[1]) Слѣдуетъ замѣтить, что почти никогда не удается удержать реакцію галоида на первой фазѣ, и что при умѣренномъ дѣйствіи всегда происходитъ большее количество продуктовъ высшаго охлоренія (или оброменія), нежели низшаго.

[2]) Изомерный съ нимъ этилиденъ, повидимому, едва ли способенъ существовать: въ тѣхъ случаяхъ, когда можно было ожидать его образованія, всегда получается этиленъ (Lothar Meyer, Tollens).

*

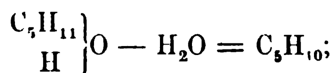
соображеніямъ), то для него вѣроятна раціональная формула $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$.
По аналогіи естественно предполагать существованіе углеводорода $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right. = C_3H_6$, и въ тоже время извѣстно, что углеводородъ съ этой эмпирической формулой C_3H_6 (пропиленъ), получаемый извѣстнымъ путемъ изъ іодистаго аллила C_3H_5J, даетъ, соединяясь съ водою, одноатомный алкоголь, котораго химическое строеніе выражается формулою $\left.\begin{matrix} CH(CH_3)(CH_3) \\ H \end{matrix}\right\}O$. — Въ пропиленѣ, производящемъ такой алкоголь, трудно допустить химическое строеніе, выражаемое формулой $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$ — первой изъ четырехъ приведенныхъ выше, и, въ самомъ дѣлѣ, есть основанія (образованіе пропиленгликола и переходъ послѣдняго окисленіемъ въ обыкновенную молочную кислоту) считать, что строеніе этого пропилена отвѣчаетъ третьей изъ приведенныхъ выше формулъ. Остальныя видоизмѣненія пропилена еще предстоитъ открыть; что же касается до слѣдующаго члена, бутилена C_4H_8, то уже извѣстны по крайней мѣрѣ два видоизмѣненія его.

Кромѣ тѣхъ общихъ способовъ образованія углеводородовъ, которые прилагаются и къ углеводородамъ C_nH_{2n}, эти послѣдніе образуются чрезъ потерю воды изъ одноатомныхъ алкоголей,— чрезъ потерю галоидоводородной кислоты или галоида изъ нѣкоторыхъ предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ, а также чрезъ замѣщеніе галоида въ непредѣльныхъ галоидныхъ производныхъ, напр., въ $C_n(H \text{ и } Cl)_{2n}$, водородомъ. — При дѣйствіи сѣрной или борной кислоты на винный алкоголь, отнимается вода и происходитъ этиленъ:



$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O - H_2O = C_2H_4;$$

при дѣйствіи хлористаго цинка на обыкновенный амильный алкоголь главнымъ продуктомъ (ср. § 104) является амиленъ:



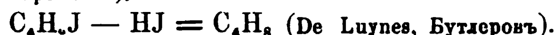
$$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}O - H_2O = C_5H_{10};$$

нѣкоторыя изъ изомерныхъ видоизмѣненій $C_nH_{2n+1}J$, при дѣйствіи различныхъ реагентовъ, отнимающихъ HJ, въ особенности щелочей, могутъ давать углеводороды C_nH_{2n}. Напримѣръ:

Іодистый псейдогексилъ (получаемый изъ маннита)

$$C_6H_{13}J - HJ = C_6H_{12}$$ (Erlenmeyer, Wanklyn)

Іодистый псейдобутилъ (изъ эритрита или триметилкарбинола).



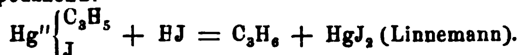
$$C_4H_9J - HJ = C_4H_8$$ (De Luynes, Бутлеровъ).

Бромистый этиленъ $C_2H_4Br_2$, при нагрѣваніи съ металлической мѣдью и водою, производитъ этиленъ, теряя бромъ (Berthelot). При тѣхъ же условіяхъ образуется этиленъ, вмѣстѣ съ малымъ количествомъ своихъ высшихъ гомологовъ, чрезъ усложненіе частицы, изъ іодистаго мэтилена CH_2J_2 (Бутлеровъ). Судя по образованію предѣльныхъ углеводородовъ — такъ называемыхъ смѣшанныхъ радикаловъ — изъ смѣси галоидныхъ соединеній, дѣйствіемъ натрія, можно ожидать, что, обработывая смѣсь іодистаго мэтилена съ іодистымъ этиленомъ — веществомъ способнымъ отнять іодъ, удастся образовать видоизмѣненіе пропилена, имѣющее химическое строеніе $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$. Іодистое соединеніе такого пропилена, вмѣстѣ съ іодистымъ мэтиленомъ, вѣроятно, можетъ дать бутиленъ C_4H_8 подобнаго же химическаго строенія $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$. —

Идя такимъ образомъ далѣе, можно надѣяться получить и высшіе углеводороды C_nH_{2n} имѣющіе химическое строеніе $n(CH_2)$. До сихъ поръ, однако, не извѣстно съ достовѣрностью ни одного углеводорода этого строенія.

Далѣе, іодистый аллилъ, C_3H_5J при нагрѣваніи съ металлической ртутью и сѣрной кислотой, принимая водородъ вмѣсто іода, производитъ пропиленъ C_3H_6 (Berthelot [1]). Интересенъ также

[1]) Эта реакція объясняется тѣмъ, что C_3H_5J даетъ со ртутью соединеніе $Hg''\begin{cases} C_3H_5 \\ J \end{cases}$, которое, вступая въ разложеніе съ галоидоводородной кислотой, даетъ пропиленъ:



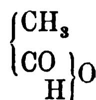
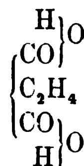
$$Hg''\begin{cases} C_3H_5 \\ J \end{cases} + HJ = C_3H_6 + HgJ_2$$ (Linnemann).

случай образованія этилена при электролизѣ янтарнокислой соли (Kekulé), соотвѣтствующій происхожденію напр., полимернаго мэтила при электролизѣ уксуснокислой соли (см. выше):

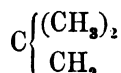
Янтарно-кислый натрій.

$$C_4H_4Na_2O_4 + H_2O = C_2H_4 + CO_2 + Na_2CO_3 + H_2.$$

Въ самомъ дѣлѣ, сравнивая раціональныя формулы уксусной и янтарной кислотъ, легко замѣтить, что роли радикала мэтила (въ кислотѣ уксусной) и этилена (въ кислотѣ янтарной) — аналогичны:

Уксусная кислота.	**Янтарная кислота.**
 $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$	 $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ C_2H_4 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$

108а. Вполнѣ доказанный случай изомеріи углеводородовъ C_nH_{2n} представляютъ два бутилена, происходящихъ изъ двухъ изомерныхъ іодистыхъ псейдобутиловъ. Бутиленъ изъ іодистаго псейдобутила, получаемаго превращеніемъ эритрита, какъ по физическимъ, такъ и химическимъ свойствамъ, совершенно отличается отъ бутилена, происходящаго изъ іодистаго третичнаго псейдобутила C_4H_9J. Строеніе же этого послѣдняго бутилена извѣстно, а именно:



$$C\left\{\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$$

Эта формула доказана природой происходящаго изъ него алкоголя опредѣленнаго строенія (Бутлеровъ) *). Кажется, что тотъ

---

*) При нагрѣваніи іодистаго аллила съ цинкмэтиломъ въ присутствіи натрія, или, еще лучше, при дѣйствіи натрія на смѣсь іодистаго аллила и іодистаго мэтила, образуется одна изъ разновидностей бутилена (Wurtz). Такъ какъ сокращенная раціональная формула аллила есть $\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C\ H_2 \end{matrix}\right.$ (см. прим. къ § 137), то для образующагося такимъ образомъ бутилена, названнаго мэтилаллиломъ

$\left\{\begin{matrix} C_3H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, также хорошо подходитъ названіе этилвинила $\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C\ H_2 \\ C\ H_3 \end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.$.

Если оставить въ силѣ допущеніе, подтверждающееся въ большинствѣ случаевъ, что 2 свободныхъ единицы сродства въ углеводородахъ C_nH_{2n} принадлежатъ двумъ различнымъ углероднымъ паямъ, то для бутилена, о кото-

бутиленъ, который происходитъ при сухой перегонкѣ, и который былъ названъ дитетриломъ (Faraday), также не тожественъ съ двумя только что описанными, а лишь изомеренъ съ ними. Бутиленъ, получающійся какъ побочный продуктъ при электролизѣ валеріановокислыхъ солей (Kolbe), слишкомъ еще мало изслѣдованъ.

109. Число извѣстныхъ членовъ въ гомологичномъ рядѣ углеводородовъ C_nH_{2n} весьма значительно; однако, лишь немногіе изъ нихъ дѣйствительно хорошо изучены; но замѣчательно, что возможно низшій членъ мэтиленъ CH_2, по всѣмъ наблюденіямъ, до сихъ поръ сдѣланнымъ, оказывается не способнымъ существовать самостоятельно въ видѣ отдѣльной частицы: во всѣхъ реакціяхъ, гдѣ, судя по аналогіи, можно было бы ожидать его образованія, происходятъ, какъ сейчасъ было указано, его высшіе гомологи.

По наружнымъ свойствамъ, по зависимости консистенціи и летучести отъ величины вѣса частицы, непредѣльные углеводороды C_nH_{2n} весьма близки къ предѣльнымъ. Этиленъ, пропиленъ и бутилены (C_4H_8) газообразны при обыкновенной температурѣ. Послѣдніе могутъ быть, однако, превращены охлажденіемъ въ жидкое состояніе и, смотря по строенію, обладаютъ различною летучестью: бутиленъ изъ эритрита кипитъ около $+3°$ (De Luynes); бутиленъ $C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases}$ кипитъ около—7°.— Дальнѣйшіе члены ряда жидки. Высшіе гомологи, напр., цетенъ $C_{16}H_{32}$, церотенъ $C_{27}H_{54}$, меленъ $C_{30}H_{60}$ тверды, кристалличны. Самые высшіе члены, съ вѣсомъ частицы еще неопредѣленнымъ, составляютъ, какъ кажется, главную часть параффина. Точка кипѣнія углево-

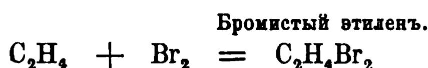
---

ромъ идетъ рѣчь, детальная формула строенія будетъ $\begin{cases}CH_2'\\CH'\\CH_2\\CH_3\end{cases} = CH'\begin{cases}CH_2'\\C_2H_5\end{cases}$, которая опирается также и на нѣкоторыя другія соображенія относительно строенія аллиловыхъ производныхъ и родственныхъ съ ними веществъ. Поэтому мэтилаллилъ, по всей вѣроятности, представляетъ ту разновидность бутилена, которая можетъ произойти изъ вторичнаго бутильнаго алкоголя (мэтилэтилкарбинола) черезъ потерю воды, и весьма вѣроятно, что іодистый бутилъ, происходящій при соединеніи мэтилаллила съ іодоводородомъ, тожественъ съ іодгидратомъ бутилена (іодистымъ вторичнымъ бутиломъ), полученнымъ этимъ путемъ изъ бутилена De Luynes'я, хотя бы даже оба бутилена и не были тожественны. Тожество обоихъ іодюровъ и различіе бутиленовъ, повидимому, дѣйствительно вытекаютъ изъ наблюденій Wurtz'а.

(Добавленіе автора къ нѣмецк. изданію).

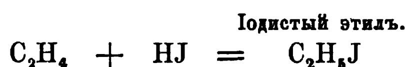
дородовъ C_nH_{2n} лежитъ, повидимому, вообще нѣсколько выше точки кипѣнія соотвѣтствующихъ, содержащихъ тоже количество углерода, предѣльныхъ углеводородовъ.

Со стороны химическихъ реакцій для описываемыхъ углеводородовъ, какъ и для другихъ веществъ непредѣльныхъ, характеристична способность прямаго соединенія съ насыщенными частицами, съ галоидами, галоидоводородными кислотами, съ хлорноватистой кислотой $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$ (Carius), съ сѣрной кислотой и проч. Такимъ образомъ, извѣстны, напримѣръ, между прочимъ, слѣдующія реакціи:



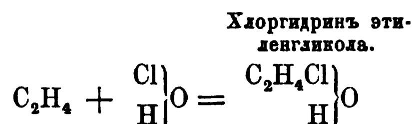
Бромистый этиленъ.

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$



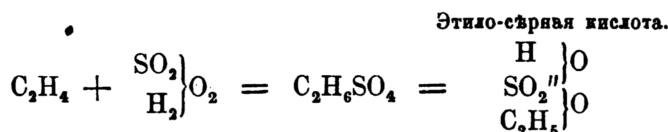
Іодистый этилъ.

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J$$



Хлоргидринъ этиленгликола.

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O$$

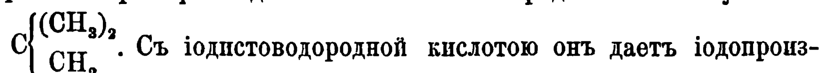


Этило-сѣрная кислота.

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_2H_6SO_4 = \begin{matrix}H\\SO_2''\\C_2H_5\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\ \}O\end{matrix}$$

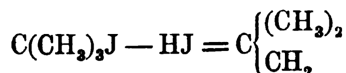
Такія же реакціи имѣютъ мѣсто для значительно сложныхъ членовъ этого ряда, какъ напр., для цетена. Чрезъ замѣщеніе, посредствомъ двойныхъ разложеній, брома, іода и пр. водяными остатками, удается переходить отъ этихъ продуктовъ соединенія къ алкоголямъ двуатомнымъ (гликоламъ, см. § 142) и другимъ различнымъ веществамъ. Способностью углеводородовъ C_nH_{2n} къ прямому соединенію съ галоидами пользуются обыкновенно для выдѣленія ихъ изъ газообразныхъ смѣсей.

109а. Химическое строеніе продуктовъ, происходящихъ изъ углеводородовъ C_nH_{2n}, находится въ прямой связи со строеніемъ самихъ углеводородовъ, а съ другой стороны зависитъ также и отъ условій реакціи. Строеніе такихъ продуктовъ можетъ часто служить ключомъ къ раскрытію строенія углеводородовъ. Интересный примѣръ подобныхъ отношеній представляетъ бутиленъ



$C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2\end{matrix}\right.$. Съ іодистоводородной кислотою онъ даетъ іодопроиз-

водное $C(CH_3)_3J$, которое, чрезъ двойное разложеніе (съ водою и окисью серебра), легко можетъ быть превращено въ третичный псейдобутильный алкоголь (тримэтилкарбинолъ) $\left.\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$; съ хлорноватистой же кислотою этотъ бутиленъ даетъ хлоргидринъ $\left\{\begin{matrix} CCl(CH_3)_2 \\ \left.\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$, который, обмѣнивая хлоръ на водородъ, образуетъ алкоголь $\left\{\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ \left.\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ (первичный изобутильный алкоголь, изопропилкарбинолъ) (Бутлеровъ). Это превращеніе, какъ и реакція образованія бутилена:



$$C(CH_3)_3J - HJ = C\left\{\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$$

вполнѣ рѣшаютъ вопросъ о строеніи этого бутилена.

Происходящій изъ эритрита бутиленъ, по соединеніи его съ іодистымъ водородомъ и замѣнѣ пая іода водянымъ остаткомъ $(HO)'$, образуетъ алкоголь $\left\{\begin{matrix} (CH_2(CH_3) \\ \left.\begin{matrix} CH(CH_3) \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$, — вторичный бутильный алкоголь (бутиленгидратъ, мэтилэтилкарбинолъ).

Еще слѣдуетъ замѣтить, что превращеніе нѣкоторыхъ углеводородовъ C_nH_{2n} въ ихъ полимеры обыкновенно совершается очень легко. Полимеры происходятъ не только при дѣйствіи хлористаго цинка, крѣпкой сѣрной кислоты, но, вообще, въ бо́льшемъ или меньшемъ количествѣ вездѣ, гдѣ углеводородъ выдѣляется. Степень усложненія возрастаетъ, вообще, съ энергіей полимеризующаго вліянія.

При осторожномъ окисленіи помощью раствора марганцовокислаго калія углеводороды, повидимому, вообще переходятъ въ кислоты, которыя могутъ содержать или столько же, или меньше паевъ углерода, чѣмъ ихъ было въ окисляемомъ углеводородѣ. Природа продуктовъ, повидимому, находится здѣсь въ нѣкоторой правильной зависимости отъ строенія углеводородовъ (Truchot, Berthelot).

Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n-2}. 110. Низшій членъ, содержащій одинъ пай угля, является здѣсь невозможнымъ, а для слѣ-

дующаго за нимъ члена ацетилена C_2H_2 и высшихъ гомологовъ приходится, руководясь понятіями, изложенными выше, предположить существованіе случаевъ изомеріи, напримѣръ — $C_2H_2 = \begin{cases} CH \\ CH \end{cases}$ или $\begin{cases} CH_2 \\ C \end{cases}$ и т. д. Уже и для этилена a priori кажется возможнымъ существованіе изомеровъ, отличающихся отъ тѣхъ двухъ, которыхъ формулы приведены выше (§ 108), тѣмъ только, что углеродные паи соединены въ нихъ между собою не 2-мя, а 4-мя единицами сродства, и что, слѣдовательно, сродства свободнаго въ нихъ не осталось. Для ацетилена можно принять еще болѣе разнообразные случаи подобной изомеріи. — Кромѣ способовъ образованія ацетилена, о которыхъ сказано было выше, онъ и его голомоги — аллиленъ C_3H_4, (Савичъ, Марковниковъ), кротониленъ C_4H_6, (Caventou), валериленъ C_5H_8 (Reboul), гексониленъ C_6H_{10} (Caventou), энантилиденъ C_7H_{12} (Limpricht, Rubien), каприлиденъ C_8H_{14} (Limpricht, Rubien), рутиленъ $C_{10}H_{18}$ (Bauer), бениленъ $C_{15}H_{28}$ (Bauer), цетиленъ $C_{16}H_{30}$ (Chydenius)—всѣ могутъ быть получаемы дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали или другихъ подобныхъ реагентовъ, при нагрѣваніи, на бромистыя соединенія соотвѣтствующихъ углеводородовъ C_nH_{2n}, причемъ эти послѣднія теряютъ весь бромъ и часть водорода; напримѣръ:

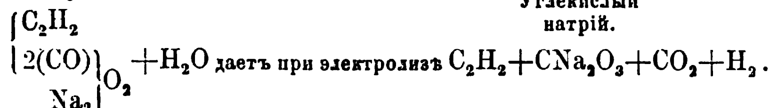
$$C_2H_4Br_2 \;-\; 2HBr \;=\; C_2H_2.$$

Аллиленъ можетъ, такимъ образомъ, происходить даже и изъ различныхъ, изомерныхъ между собою, галоидныхъ производныхъ; онъ получается, напримѣръ, не только изъ $C_3H_6Br_2$, приготовленнаго соединеніемъ пропилена съ бромомъ, но также изъ галоиднаго соединенія того же состава (см. § 168), добываемаго изъ ацетона C_3H_6O (Friedel). — Еще неизвѣстно, будутъ ли аллилены, такимъ образомъ приготовленные, тождественны, или только изомерны между собою. Кромѣ того, аллиленъ можетъ происходить и потерею одного только галоида безъ водорода, при дѣйствіи натрія на галоидныя производныя состава $C_3H_4Cl_4$ (Fittig, Wicke):

$$C_3H_4Cl_4 \;+\; Na_4 \;=\; C_3H_4 \;+\; 4NaCl.$$

Случай образованія ацетилена при электролизѣ малеиновокислыхъ и фумарокислыхъ солей (Kekulé), изомерныхъ между собою, соотвѣтствуетъ упомянутымъ выше случаямъ полученія

полимернаго мэтила изъ уксуснокислой соли, и этилена изъ янтарной соли:



$$\begin{cases} C_2H_2 \\ 2(CO) \\ Na_2 \end{cases} O_2 + H_2O \text{ даетъ при электролизѣ } C_2H_2 + CNa_2O_3 + CO_2 + H_2.$$

Особенно замѣчательно то обстоятельство, что ацетиленъ, получаемый такимъ образомъ изъ маленновой кислоты, кажется не тожественъ, а только изомеренъ съ ацетиленомъ, приготовленнымъ изъ фумаровой кислоты (Kekulé). — Интересно еще то, что ацетиленъ всегда является продуктомъ не полнаго горѣнія различныхъ органическихъ веществъ, даже и тогда, когда эти вещества, какъ напр., нафталинъ очень богаты углеродомъ (Berthelot).

По своимъ физическимъ свойствамъ, углеводороды C_nH_{2n-2} приближаются къ предѣльнымъ и къ углеводородамъ C_nH_{2n}, но, на сколько извѣстно, они еще менѣе летучи, чѣмъ соотвѣтствующіе имъ, по количеству угля, члены этого послѣдняго ряда.—

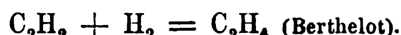
111. Со стороны химическихъ свойствъ, для большинства углеводородовъ C_nH_{2n-2} характеристична та энергія, съ которою они реагируютъ съ галоидами, соединяясь съ 2-мя или съ 4-мя паями ихъ [1]). Реакція хлора на ацетиленъ бываетъ обыкновенно до того сильна, что происходитъ слабый взрывъ, сопровождающійся полнымъ разложеніемъ углеводорода и выдѣленіемъ угля. Для высшихъ гомологовъ ацетилена тоже извѣстны реакціи прямого соединенія съ бромомъ, совершающіяся съ большой энергіей.

---

[1]) Должно замѣтить, что если какая нибудь группа обладаетъ болѣе чѣмъ двумя единицами сродства и соединяется съ другими группами такъ, что при этомъ не происходятъ предѣльныя частицы, то эти послѣднія могутъ быть изомерны, не смотря на то, что соединившіяся между собой группы были въ обоихъ случаяхъ тожественны; изомерія можетъ быть здѣсь обусловлена тѣмъ, что соединеніе произошло въ одномъ случаѣ на счетъ сродства однихъ углеродныхъ паевъ, а въ другомъ—на счетъ сродства другихъ. Напримѣръ, если химическое строеніе одного изъ видоизмѣненій ацетилена изображается формулой $\begin{cases} CH \\ CH \end{cases}$, и если, слѣдовательно, каждый изъ двухъ углеродныхъ паевъ обладаетъ двумя свободными единицами сродства, то при соединеніи такого ацетилена съ какой нибудь одноэквивалентной группой A можетъ быть два случая:

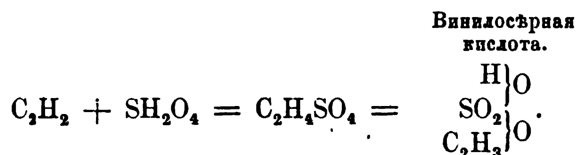
$$\begin{cases} CHA_2 \\ CH \end{cases} \text{ и } \begin{cases} CHA \\ CHA \end{cases}$$

Съ нѣкоторыми другими частицами углеводороды C_nH_{2n-2} также могутъ вступать въ соединеніе; по крайней мѣрѣ, для ацетилена извѣстны случаи соединенія съ водородомъ. Если мѣдное соединеніе ацетилена обработывается цинкомъ и жидкимъ амміакомъ, то происходитъ этиленъ:



$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 \text{ (Berthelot)}.$$

Если ацетиленъ привести въ соприкосновеніе съ водородомъ въ присутствіи губчатой платины, то можетъ также образоваться и C_2H_6. Далѣе, для ацетилена существуетъ случай соединенія съ 2HJ — переходъ въ $C_2H_4J_2$, и случай соединенія съ сѣрной кислотой, причемъ происходитъ непредѣльная винилосѣрная кислота, аналогичная предѣльной этилосѣрной, образующейся соотвѣтствующимъ путемъ изъ этилена:



Винилосѣрная кислота.

$$C_2H_2 + SH_2O_4 = C_2H_4SO_4 = \begin{matrix} H \\ SO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\Big\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}.$$

Особенно характеристична также для углеводородовъ C_nH_{2n-2}, по крайней мѣрѣ для простѣйшихъ изъ нихъ — ацетилена и аллилена, — способность давать особыя соединенія, заключающія мѣдь или серебро. При пропусканіи ацетилена чрезъ амміакальные растворы хлористой закисной мѣди или азотнокислаго серебра, получается, въ первомъ случаѣ — красный, во второмъ — желтоватый порошокъ, представляющій ацетиленъ, въ которомъ часть водорода замѣщена металломъ, и который соединенъ еще съ солью или окисью металла (см. ниже «Металлорганическія соединенія»). Такія ацетиленныя соединенія обладаютъ способностью легко производить взрывъ отъ удара или нагрѣванія. Металлическія производныя аллилена могутъ представлять аллиленъ, въ которомъ часть водорода замѣщена металломъ; они взрываютъ слабѣе ацетиленныхъ. При обработкѣ металлическихъ соединеній кислотами, отдѣляются ацетиленъ или аллиленъ, и потому образованіемъ этихъ соединеній пользуются для отдѣленій ацетилена и аллилена отъ другихъ газовъ и для полученія ихъ въ чистомъ состояніи.

Существуютъ и еще углеводороды, если не аналогичные по свойствамъ, то по крайней мѣрѣ гомологичные по эмпирической

формулѣ съ упомянутыми [1]), таковы, напр., изопренъ C_5H_8 (изомеръ валерилена), одинъ изъ продуктовъ сухой перегонки каучука и гуттаперчи; себацинъ, камфинъ и ментенъ $C_{10}H_{18}$, получаемые при сухой перегонкѣ себациновокислой извести, дѣйствіемъ іода на камфору и чрезъ потерю воды изъ мятной камфоры, при обработкѣ ея безводной фосфорной или крѣпкой сѣрной кислотой; кониленъ C_8H_{14}(Wertheim), приготовленный особыми превращеніями изъ алкалоида цикуты — коніина, камфоленъ C_9H_{16}, образующійся отнятіемъ воды у кислоты камфарной, и другіе. Кромѣ того, сюда же долженъ быть причисленъ полимерный аллилъ или діаллилъ C_6H_{10}, получаемый дѣйствіемъ металлическаго натрія на іодистый аллилъ (см. § 104) или нагрѣваніемъ іодистаго меркураллила $2C_3H_5HgJ = Hg + HgJ_2 + C_6H_{10}$ (Linnemann). Діаллилъ относится къ іодистому аллилу также, какъ димэтилъ C_2H_6 относится къ іодистому мэтилу CH_3J. Онъ изомеренъ съ капроиленомъ, матеріаломъ для приготовленія котораго первоначально послужилъ предѣльный углеводородъ C_6H_{14} (водородистый гексилъ), добытый изъ американской нефти. Относительно полимернаго аллила стоитъ замѣтить, что онъ, какъ и слѣдуетъ ожидать для непредѣльнаго вещества, обладающаго 4-мя единицами свободнаго сродства, можетъ вступать въ прямое соединеніе съ одной частицей разныхъ веществъ, напр., іодистоводородной кислоты, производя соединеніе ближе стоящее къ предѣлу $C_6H_{11}J$, или — съ двумя частицами той же кислоты, образуя тѣло предѣльное $C_6H_{12}J_2$ (Wurtz). Послѣднее, теряя іодъ дѣйствіемъ натрія, можетъ переходить въ углеводородъ C_6H_{12} (одна изъ разновидностей гексилена), относящійся, по эмпирической формулѣ, къ діаллилу также, какъ этиленъ относится къ ацетилену (Wurtz).—Нѣкоторые изъ углеводородовъ ряда C_nH_{2n-2}, въ частицѣ которыхъ содержится отъ двѣнадцати до шестнадцати паевъ углерода, найдены въ дегтѣ каменнаго угля (Schorlemmer). Они способны присоединять къ себѣ четыре пая брома.

Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n-4}. 112. До сихъ поръ открытъ только одинъ углеводородъ, принадлежащій къ ряду C_nH_{2n-4}

[1]) Неполнота аналогіи химическихъ свойствъ при гомологіи эмпирическаго состава, замѣчаемая не только въ рядѣ этихъ углеводородовъ, но и въ другихъ различныхъ рядахъ, объясняется существованіемъ изомеровъ почти для каждой формулы. Обстоятельство это дѣлаетъ возможнымъ, что члены ряда, въ настоящее время извѣстные, хотя и гомологичны по формуламъ эмпирическимъ, но не вполнѣ аналогичны по своему химическому строенію.

— **валиленъ** C_5H_6 (Reboul), имѣющій способность соединяться съ Br_6 въ кристаллическое предѣльное соединеніе $C_5H_6Br_6$. Судя по этой способности, приходится принять въ валиленѣ тоже строеніе углеродной группы C_5 какъ въ предѣльномъ углеводородѣ C_5H_{12}, въ амиленѣ C_5H_{10} и валериленѣ C_5H_8 (способномъ давать $C_5H_8Br_4$). Валиленъ, вмѣстѣ съ обромленнымъ валериленомъ C_5H_7Br, образуется дѣйствіемъ алкогольнаго щелока ѣдкаго натра на двубромистый валериленъ. Валиленъ представляетъ жидкость, кипящую около 50°. Съ аммоніакальнымъ растворомъ хлористой закисной мѣди онъ даетъ желтое соединеніе $\left.\begin{matrix}C_5H_5\\C_5H_5\end{matrix}\right\}(Cu_2)''$, получаемое также дѣйствіемъ однообромленнаго валерилена C_5H_7Br на тотъ же мѣдный растворъ. Соляная кислота выдѣляетъ изъ мѣднаго соединенія валиленъ, и на этомъ основывается способъ его отдѣленія. Съ серебромъ получается валиленное соединеніе бѣлаго цвѣта. — Другіе углеводороды C_nH_{2n-4}, вмѣстѣ съ углеводородами, еще далѣе ихъ стоящими отъ предѣла, о которыхъ будетъ сказано ниже, лишены способности соединяться прямо съ такимъ количествомъ паевъ, какое нужно для дополненія ихъ до предѣльнаго типа C_nH_{2n+2}. Обстоятельство это заставляетъ предполагать, съ нѣкоторою вѣроятностью, что въ тѣлахъ этихъ углеродные паи соединены другъ съ другомъ количествомъ единицъ сродства бо̀льшимъ, чѣмъ въ предѣльныхъ углеводородахъ. Рядъ углеводородовъ C_nH_{2n-4} обнаруживаетъ еще замѣчательную особенность: въ немъ извѣстенъ одинъ членъ $C_{10}H_{16}$, существующій въ весьма значительномъ числѣ изомерныхъ видоизмѣненій. Понятно, что для частицы такой значительной сложности, какова $C_{10}H_{16}$, возможно большое разнообразіе химическаго строенія, а слѣдовательно — и многочисленные случаи изомеріи; но трудно сказать, можетъ ли быть такимъ образомъ дѣйствительно объяснено существованіе всѣхъ изомеровъ, которые здѣсь встрѣчаются, и которыхъ отличія, весьма тонкія, не рѣдко выражаются преимущественно только въ различномъ дѣйствіи на поляризованный лучъ свѣта. — Быть можетъ въ углеводородахъ $C_{10}H_{16}$, при совершенной тожественности химическаго строенія, встрѣчается нѣкоторое различіе въ свойствахъ — явленіе, вполнѣ заслуживающее, если существованіе его будетъ доказано, названіе **физической изомеріи** (см. § 47).

113 а. Многочисленные изомеры углеводородовъ $C_{10}H_{16}$ значительно распространены въ растительномъ царствѣ и составляютъ,

такъ называемыя, безкислородныя (углеводородныя) летучія (эфирныя) масла. Эти природные углеводороды $C_{10}H_{16}$ принято называть общимъ именемъ терпеновъ. Обыкновеннѣйшими представителями этихъ маслъ могутъ служить видоизмѣненія терпентиннаго масла (скипидара), добываемыя изъ различныхъ хвойныхъ растеній.

Отличаясь значительно одинъ отъ другаго по запаху и по отношенію къ поляризованному лучу свѣта, терпены вообще довольно близки по удѣльному вѣсу (0,84—0,87) и по температурѣ кипѣнія (160°—180°). Почти всѣ они жидки и необыкновенно склонны переходить въ новыя изомерныя видоизмѣненія. Поэтому для выдѣленія терпеновъ въ неизмѣненномъ состояніи изъ различныхъ частей растенія необходима масса предосторожностей (Berthelot). Способность прямо соединяться съ предѣльными частицами, свойственная всѣмъ непредѣльнымъ тѣламъ, въ углеводородахъ $C_{10}H_{16}$ выражается не рѣзко; особенно легко вступаютъ они въ соединеніе только съ хлористоводородной кислотой, причемъ въ зависимости отъ условій, а также отъ того, съ какимъ изомеромъ имѣютъ дѣло, могутъ получаться продукты присоединенія одной или двухъ частицъ хлороводорода. Но никогда, однако, эти соединенія по своей эмпирической формулѣ не достигаютъ предѣла. Въ получаемыхъ хлористоводородныхъ соединеніяхъ содержатся, однако, уже не первоначальные углеводороды, а новыя ихъ видоизмѣненія, т. е. здѣсь въ моментъ образованія соединенія имѣетъ мѣсто изомеризація и притомъ обыкновенно не въ одномъ только направленіи. Именно, при дѣйствіи хлористоводороднаго газа на терпены получаются всегда, какъ главный продуктъ, два соединенія, изъ которыхъ одно кристаллично, другое жидко. При нагрѣваніи со щелочами эти хлоргидраты могутъ давать жидкость $C_{10}H_{16}$, которая, однако, если не будутъ приняты особыя предосторожности, обыкновенно состоитъ изъ смѣси различныхъ веществъ. Если же нагрѣвать кристаллическій монохлоргидратъ со стеариновокислымъ каліемъ, то получается кристаллическій углеводородъ $C_{10}H_{16}$. Этотъ послѣдній способенъ снова съ хлористоводородной кислотой сполна переходить въ кристаллическій же монохлоргидратъ. Этотъ второй кристаллическій монохлоргидратъ по своей вращательной способности не тожественъ съ получаемымъ непосредственно изъ терпена; такимъ образомъ, приходится предположить, что полученный кристаллическій углеводородъ въ свою очередь также не тожественъ

съ заключавшимся въ первоначально полученномъ кристаллическомъ монохлоргидратѣ, т. е. въ моментъ выдѣленія углеводорода изъ его хлористоводороднаго соединенія, опять происходитъ новое видоизмѣненіе (Berthelot). Однако же, полученный кристаллическій углеводородъ, соединяясь съ HCl, выдѣляется изъ этого соединенія вышеописаннымъ способомъ уже безъ дальнѣйшаго измѣненія; при этомъ онъ удерживаетъ всѣ свои свойства и даетъ тотъ же самый монохлоргидратъ, который выше былъ названъ вторымъ кристаллическимъ монохлоргидратомъ. Изъ жидкаго монохлоргидрата можно получить жидкій углеводородъ, способный съ хлороводородомъ снова давать тотъ же самый жидкій монохлоргидратъ. Всѣ эти вещества, какъ жидкія, такъ и кристаллическія, какъ монохлоргидраты, такъ и самые углеводороды обладаютъ различной вращательной способностью въ зависимости отъ натуры первоначально взятаго терпена.

Если взять, напр., два терпена: теребентенъ (изъ Pinus maritima) и аустраленъ (изъ Pinus australis), то вышеописаннымъ способомъ получаются (Berthelot):

Изъ перваго.	Изъ втораго.
1. Кристаллическій монохлоргидратъ видоизмѣненнаго теребентена и вмѣстѣ съ тѣмъ изомерный съ нимъ жидкій монохлоргидратъ.	1. Кристаллическій монохлоргидратъ видоизмѣненнаго аустралена и вмѣстѣ съ нимъ изомерный жидкій монохлоргидратъ аустралена.
2. Изъ кристаллическаго, такимъ образомъ полученнаго, монохлоргидрата можетъ быть выдѣленъ терекамфенъ (кристаллическій углеводородъ).	2. Изъ кристаллическаго монохлоргидрата можетъ быть полученъ изомерный съ терекамфеномъ и отличный отъ него только по знаку вращенія аустракамфенъ.
3. Терекамфенъ даетъ съ хлороводородомъ отличный отъ перваго кристаллическій монохлоргидратъ, изъ котораго можетъ быть выдѣленъ въ прежнемъ видѣ.	3. Аустракамфенъ по превращеніямъ и отношенію къ реагентамъ является аналогомъ терекамфена.

Далѣе, если обработывать тотъ или другой кристаллическій монохлоргидратъ болѣе энергичнымъ реагентомъ, — именно бензойнокислымъ натромъ, — то получается, какъ изъ австралена, такъ и изъ теребентена, одно и тоже тѣло: кристаллическій углеводородъ камфенъ, оптически недѣятельный (Berthelot).

При дѣйствіи концентрированной соляной кислоты на нѣкоторые терпены, напр., на теребентенъ, получается дихлоргидратъ $C_{10}H_{18}Cl_2$. Это послѣднее соединеніе представляетъ для нѣкото-

рыхъ терпеновъ, такъ сказать, нормальный главный продуктъ дѣйствія HCl въ различныхъ условіяхъ. При осторожномъ разложеніи дихлоргидратовъ, приготовленныхъ хотя бы изъ различныхъ терпеновъ, всегда получается одинъ и тотъ же жидкій оптически недѣятельный углеводородъ $C_{10}H_{16}$—терпиленъ. Этотъ послѣдній обладаетъ способностью съ хлористоводородной кислотой превращаться сполна въ дихлоргидратъ терпена (Berthelot).

Далѣе, если обработывать камфенъ или терпиленъ сѣрной кислотой, то одна часть углеводорода полимеризуется, другая сохраняетъ прежнюю величину частицы $C_{10}H_{16}$ и образуетъ теребенъ, оптически недѣятельный и постоянно одинъ и тотъ же, безразлично, будетъ ли онъ полученъ изъ того или другого первоначальнаго терпена.

Нѣкоторые углеводороды $C_{10}H_{16}$ также могутъ вступать въ соединеніе съ бо̀льшимъ или меньшимъ количествомъ воды; но, вообще, образованіе этихъ соединеній происходитъ медленно и только при особыхъ условіяхъ. Кристаллическій гидратъ теребентена, алкогольное вещество, терпинъ $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ получается при продолжительномъ прикосновеніи во̀ды съ терпентиннымъ масломъ, особенно въ присутствіи азотной кислоты и виннаго алкоголя. Терпинъ, теряя воду, переходитъ сначала въ безводный терпинъ $C_{10}H_{20}O_2$, а потомъ (дѣйствіемъ кислотъ при нагрѣваніи и другихъ различныхъ реагентовъ) можетъ быть превращенъ въ терпинолъ $C_{20}H_{34}O = 2C_{10}H_{16} + H_2O = 2C_{10}H_{20}O_2 - 3H_2O$ Наконецъ изъ него образуется углеводородъ $C_{10}H_{16}$. Склонность терпеновъ къ полимеризаціи весьма значительна: при дѣйствіи сѣрной кислоты на теребентенъ вмѣстѣ съ теребеномъ получается колофенъ $C_{20}H_{32}$. Нѣкоторые природные терпены (эфирныя масла) представляютъ готовые полимеры. Обладая вѣсомъ частицы въ полтора или два раза бо̀льшимъ, чѣмъ обыкновенные терпены, вещества эти являются принадлежащими по составу къ рядамъ болѣе непредѣльнымъ (C_nH_{2n-6}, C_nH_{2n-8}), по свойствамъ, однако же, они аналогичны терпенамъ. Терпены вообще довольно легко подвергаются окисленію: они поглощаютъ кислородъ воздуха, переходя въ смолы, вещества обыкновенно кислыя, обладающія высокимъ вѣсомъ частицы; сильными же окисляющими реагентами, напр. кипяченіемъ съ азотной кислотой, нѣкоторые изъ терпеновъ могутъ быть превращаемы въ кислоты довольно простого состава: такъ они даютъ кислоту толуиловую (Beilstein и Hir-

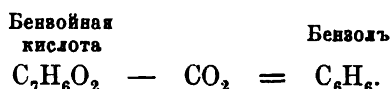
zel), или, при болѣе энергичномъ окисленіи, терефталевую кислоту $C_8H_6O_4$.— Твердый углеводородъ $C_{10}H_{16}$ камфенъ, способенъ прямо соединяться съ O и давать лавровую (обыкновенную) камфору $C_{10}H_{16}O$ (Berthelot).

Кромѣ терпеновъ природныхъ, извѣстны углеводороды $C_{10}H_{16}$, или ихъ гомологи, полученные химическими превращеніями. Такъ напр., изъ особаго алкоголя борнеола $C_{10}H_{18}O$ (борнейской камфоры), черезъ отнятіе элементовъ воды дѣйствіемъ фосфорнаго ангидрида, получаютъ борнеенъ $C_{10}H_{16}$, подобно тому, какъ изъ этильнаго алкоголя образуется этиленъ; при сухой перегонкѣ каучука и гуттаперчи получается, между прочимъ, каучинъ $C_{10}H_{16}$. При дѣйствіи сѣрной кислоты на каменноугольный деготь были получены нѣкоторые высшіе углеводороды C_nH_{2n-4}, содержащіе, повидимому, отъ 12 до 16 паевъ углерода въ частицѣ (Schorlemmer); особыми превращеніями изъ ацетона, (получаемаго синтетически), приготовленъ углеводородъ $C_{12}H_{20}$ (Bayer). Углеводороды $C_{10}H_{16}$ находятся также среди продуктовъ сухой перегонки.

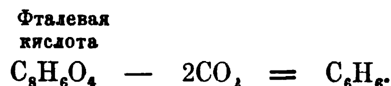
Углеводороды C_nH_{2n-6}. 114. Въ углеводородахъ ряда C_nH_{2n-6}, называемыхъ обыкновенно ароматическими углеводородами, непредѣльность выражается еще менѣе рѣзко, чѣмъ въ терпенахъ: количество одноатомныхъ паевъ, прямо присоединяющихся къ нимъ, не доходитъ до того, чтобы образовалась частица, представляющая предѣльный типъ C_nH_{2n+2} (ср. § 39), и вообще, самое присоединеніе происходитъ далеко не такъ энергично, какъ, напр., у непредѣльныхъ веществъ C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2}. Напротивъ, углеводороды C_nH_{2n-6} обнаруживаютъ, въ большинствѣ случаевъ, характеристическую склонность къ замѣщеніямъ, т. е. содержатся подобно предѣльнымъ веществамъ. Въ самомъ дѣлѣ, извѣстны цѣлые ряды производныхъ, которыя относятся къ этимъ углеводородамъ также, какъ различныя предѣльныя вещества къ углеводородамъ C_nH_{2n+2}.

Основываясь на выше изложенномъ, можно сдѣлать здѣсь, относительно способа соединенія углеродныхъ паевъ между собою, ту же догадку, какая выражена по поводу углеводородовъ C_nH_{2n-4}. Руководясь понятіемъ о химическомъ строеніи, не трудно придти къ заключенію, что случаи изомеріи для углеводородовъ C_nH_{2n-6} могутъ быть многочисленны, и въ самомъ дѣлѣ, для нихъ извѣстно не мало изомеровъ.

115a. Углеводороды C_nH_{2n-6} могутъ происходить чистою реакціею изъ такъ называемыхъ **ароматическихъ** одноатомныхъ кислотъ $C_nH_{2n-8}O_2$. Превращеніе это происходитъ при сухой перегонкѣ названныхъ кислотъ со щелочами и вполнѣ отвѣчаетъ полученію предѣльныхъ углеводородовъ изъ предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ (см. § 106):



Въ то же время, для ароматическихъ углеводородовъ встрѣчается и случай образованія, соотвѣтствующій происхожденію предѣльныхъ углеводородовъ изъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ (см. тамъ же). Двуатомная кислота, **фталевая**, даетъ, напр., бензолъ также, какъ себацииновая — углеводородъ C_8H_{18}:

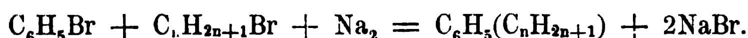


Есть также случаи происхожденія углеводородовъ C_nH_{2n-6} чрезъ потерю воды; обыкновенная (лавровая) камфора $C_{10}H_{16}O$, теряя воду при нагрѣваніи съ ангидридомъ фосфорной кислоты, производитъ различные углеводороды C_nH_{2n-6} и между прочимъ **цимолъ** $C_{10}H_{14}$. Далѣе, многіе углеводороды C_nH_{2n-6} образуются при сухой перегонкѣ различныхъ веществъ, если температура была при этомъ довольно высока. Они въ особенности присутствуютъ въ дегтѣ, получаемомъ сухой перегонкой каменнаго угля (при приготовленіи свѣтильнаго газа), и находятся также въ нѣкоторыхъ сортахъ нефти. Наконецъ, цимолъ встрѣчается въ царствѣ растительномъ: онъ представляетъ безкислородную составную часть масла римскаго тмина (Cuminum cyminum). Четыре изъ ароматическихъ углеводородовъ, наиболѣе изслѣдованныхъ, добываемыхъ изъ продуктовъ сухой перегонки (изъ дегтя каменнаго угля и проч.), и другими упомянутыми выше способами, получили слѣдующія эмпирическія названія: C_6H_6—**бензолъ**, C_7H_8—**толуолъ**, C_8H_{10}—**ксилолъ**, C_9H_{12}—**кумолъ** [1]). Но эти углеводороды, также какъ и многіе другіе съ высшей частичной формулой этого ряда, могутъ быть приготовляемы чистымъ синтетическимъ способомъ, исходя изъ бензола

[1]) Бензолъ изъ бензойной кислоты и бензолъ изъ каменноугольнаго дегтя — тожественны; но кумолъ изъ каменноугольнаго дегтя и кумолъ изъ куминовой кислоты—различны.

*

(ср. § 104). Если дѣйствовать натріемъ на смѣсь монобромбензола (иначе называемаго бромистымъ фениломъ C_6H_5Br; фениломъ же зовется остатокъ $(C_6H_5)'$ бензола) съ предѣльнымъ бромо- или іодопроизводнымъ состава $C_nH_{2n+1}Br$ (или J), то при этомъ бромъ выдѣляется и образуется высшій гомологъ бензола:



$$C_6H_5Br + C_nH_{2n+1}Br + Na_2 = C_6H_5(C_nH_{2n+1}) + 2NaBr.$$

Полученные углеводороды могутъ далѣе превращаться въ обромленныя производныя состава $C_nH_{2n-7}Br$ и снова, подобно бромбензолу, могутъ служить для новыхъ синтезовъ (Fittig и Tollens).

Такіе углеводороды называются сообразно ихъ происхожденію: изъ іодистаго мэтила и бромистаго фенила происходитъ этимъ способомъ мэтил-фенилъ или мономэтилированный бензолъ, изъ бромистаго этила и бромистаго фенила—этил-фенилъ или моноэтилированный бензолъ и т. п. При изученіи свойствъ этихъ углеводородовъ оказалось, что мэтил-фенилъ тожественъ съ толуоломъ, между тѣмъ какъ этил-фенилъ только изомеренъ съ ксилоломъ; напротивъ, если берутъ тотъ изомеръ однообромленнаго толуола C_7H_7Br, который извѣстенъ подъ именемъ бромбензила, и вводятъ на мѣсто брома мэтилъ, то получаемый продуктъ, мэтил-бензилъ, тожественъ съ ксилоломъ. Очевидно, что въ мэтил-фенилѣ (толуолѣ $C_6H_5(CH_3)$) возможны два случая замѣщенія водорода бромомъ:

$$C_6H_4Br(CH_3) \quad и \quad C_6H_5(CH_2Br).$$

Очевидно также, что послѣдній продуктъ, при обмѣнѣ брома на мэтилъ, далъ бы этил-фенилъ:

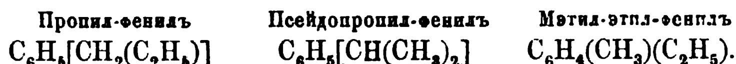
$$C_6H_5(CH_2Br) - Br + CH_3 = C_6H_5(C_2H_5).$$

А такъ какъ этил-фенилъ только изомеренъ съ ксилоломъ (метил-бензиломъ), то происхожденіе этого послѣдняго должно выразиться другимъ уравненіемъ:

$$C_6H_4Br(CH_3) - Br + CH_3 = C_6H_4(CH_3)_2,$$

т. е. онъ является двумэтилированнымъ бензоломъ. Въ самомъ дѣлѣ, изомерная съ бромбензиломъ разновидность однообромленнаго толуола образуетъ ксилолъ при замѣщеніи пая брома мэтиломъ. Подобнымъ же образомъ приходятъ къ заключенію, что кумолъ есть ничто иное, какъ трех-мэтилированный

бензолъ $C_6H_3(CH_3)_3$; между тѣмъ какъ формулѣ C_9H_{12} могутъ отвѣчать еще три другихъ углеводорода, изомерныхъ съ кумоломъ:



Это заключеніе подтвердится при дальнѣйшемъ знакомствѣ съ превращеніями углеводородовъ, о которыхъ идетъ рѣчь, и именно, какъ будетъ показано ниже, при изученіи продуктовъ ихъ окисленія.

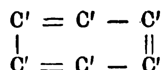
Такимъ образомъ, синтетически полученные описаннымъ способомъ углеводороды представляютъ бензолъ, въ которомъ бóльшее или меньшее число паевъ водорода замѣщено радикалами C_nH_{2n+1}.

И такъ, если извѣстно число различныхъ случаевъ химическаго строенія для этихъ радикаловъ, то очевидна возможность опредѣлить число теоретически возможныхъ изомеровъ для каждаго замѣщеннаго бензола, являющагося членомъ ряда C_nH_{2n-6}. Это число для высшихъ членовъ углеводородовъ этого ряда должно быть необыкновенно велико; для всѣхъ, однако, замѣщенныхъ бензоловъ остается характернымъ присутствіе той же самой группировки C_6, которую заключаетъ первый ихъ членъ—бензолъ.[1]).

Не всѣ, однако, извѣстные углеводороды C_nH_{2n-6} необходимо заключаютъ бензольную группу C_6; съ нѣкоторой долей вѣроятности можно, напр. принять, что бензольная группа C_6 отсутствуетъ въ одномъ изъ изомерныхъ кумоловъ — мезитиленѣ, образующемся при уплотненіи ацетона потерей элементовъ воды подъ вліяніемъ сѣрной кислоты по слѣдующему урав-

---

[1]) Такъ какъ всѣ ароматическія вещества, заключающія бензольную группировку C_6, отличаются различными характерными для нихъ свойствами, то приходится принять, что углеродные паи въ группѣ C_6 связаны другъ съ другомъ особымъ образомъ. Преобладающей въ этомъ отношеніи ипотезой является такъ называемая ипотеза замкнутой или кольцеобразной связи (Kekulé). Если линіями обозначать единицы сродства, связывающія углеродные паи, а единицы сродства, остающіяся свободными въ группѣ C_6—значками, то этотъ способъ связи можно пояснить слѣдующимъ образомъ:



Въ бензолѣ свободныя единицы сродства будутъ насыщены шестью паями водорода.

ненію: $3(C_3H_6O) - 3H_2O = C_9H_{12}$; здѣсь скорѣе содержатся 9 паевъ углерода въ видѣ трехъ одинаковыхъ группъ C_3 *).

---

*) Къ §§ 115a и 115b.

1) Послѣ того, какъ Kekulé показалъ, что съ теоретической точки зрѣнія допущеніе ароматической группировки углеродныхъ паевъ въ мезитиленѣ находится въ полномъ согласіи съ его образованіемъ вышеописаннымъ образомъ изъ трехъ частицъ ацетона, допущеніе это было подтверждено экспериментально превращеніями тримезиновой кислоты (см. § 115b), которая при перегонкѣ съ гашеной известью даетъ бензолъ: $C_6H_3(CO.OH)_3 - 3CO_2 = C_6H_6$ (Fittig). Послѣ этого не представляется никакого сомнѣнія, что въ мезитиленѣ и его производныхъ 6 паевъ углерода сгруппированы также, какъ въ бензолѣ, и что мезитиленъ есть трехмэтилированный бензолъ, въ которомъ три мэтильныя группы распредѣлены симметрично. И такъ, нужно принять, что мезитиленъ отличается отъ другаго извѣстнаго трехмэтилированнаго бензола, кумола изъ каменноугольнаго дегтя, только положеніемъ трехъ мэтильныхъ группъ.

2) Для мезитилена доказана постоянная правильность при окисленіи (см. § 115b). При осторожномъ дѣйствіи разбавленной азотной кислоты удается получить изъ мезитиленовой кислоты $\begin{cases}(CH_3)_2\\C_6H_3(CO.OH)\end{cases}$ двуосновную мезиновую кислоту $\begin{cases}CH_3\\C_6H_3(CO.OH)_2\end{cases}$, которая при дальнѣйшемъ окисленіи двухромокислымъ каліемъ съ сѣрной кислотой можетъ быть превращена въ тримезиновую кислоту (Fittig и von Furtenbach).

3) Мезитиленовая кислота при перегонкѣ съ ѣдкой известью разлагается по уравненію: $\begin{cases}(CH_3)_2\\C_6H_3(CO.OH)\end{cases} - CO_2 = \begin{cases}(CH_3)_2\\C_6H_4\end{cases}$. Образующійся углеводородъ —изоксилолъ представляетъ, конечно, подобно ксилолу изъ каменноугольнаго дегтя, двумэтилированный бензолъ, и оба углеводорода представляютъ, такимъ образомъ, дальнѣйшій примѣръ такого рода изомеріи ароматическихъ углеводородовъ, гдѣ различіе обусловливается не различіемъ радикаловъ, замѣщающихъ водородъ бензола, но только различнымъ положеніемъ этихъ радикаловъ. Изоксилолъ очень похожъ на ксилолъ, отличаясь отъ послѣдняго только тѣмъ, что гораздо труднѣе поддается окисленію и даетъ при этомъ изомерную съ терефталевой и фталевой кислотами кислоту изофталевую (см. § 188) (Fittig).

4) Кумолъ C_9H_{12} изъ куминовой кислоты, изомерный съ кумоломъ изъ каменноугольнаго дегтя, даетъ при окисленіи бензойную кислоту и долженъ поэтому считаться однозамѣщеннымъ бензоломъ $C_6H_5(C_3H_7)$. Онъ, однако, повидимому, не тожественъ съ синтетически полученнымъ пропилъ-бензоломъ (съ нормальнымъ пропиломъ въ составѣ). Послѣдній даетъ при окисленіи также бензойную кислоту, но обладаетъ высшей точкой кипѣнія. Вѣроятно, кумолъ изъ куминовой кислоты представляетъ псейдопропилированный бензолъ (Fittig).

5) Между ксилоломъ изъ каменноугольнаго дегтя и синтетически полученнымъ двумэтилированнымъ бензоломъ должно существовать извѣстное разли-

Отсутствіе бензольнаго остатка должно быть принято также для близкихъ къ терпенамъ углеводородовъ C_nH_{2n-6}. Если вѣрно наблюденіе, что между летучими маслами находятся такія, которыя имѣютъ величину частицы $C_{15}H_{24}$, то эти терпенныя вещества по эмпирической формулѣ являются гомологами бензола, но истинной аналогіи химическаго строенія и превращеній здѣсь однако же нѣтъ.

115b. Ароматическіе углеводороды всѣ вообще представляютъ безцвѣтныя, сильно преломляющія свѣтъ жидкости, способныя горѣть съ отдѣленіемъ сильной копоти. Они вообще не растворимы въ водѣ и менѣе плотны, чѣмъ она. Точка ихъ кипѣнія довольно высока: бензолъ кипитъ около 80°, болѣе сложные гомологи—около 100° и выше. Исходя изъ приведенныхъ выше взглядовъ на строеніе ароматическихъ углеводородовъ, можно сдѣлать выводъ, что бензолъ не можетъ имѣть полнаго аналога; въ самомъ дѣлѣ, уже и въ физическихъ свойствахъ двухъ ближайшихъ гомологовъ—бензола и толуола—замѣчается отсутствіе аналогіи: бензолъ застываетъ въ кристаллы около +5°, а толуолъ ниже—20° (ср. § 88). Еще яснѣе выражается это отсутствіе аналогіи въ химическихъ свойствахъ: толуолъ можно превратить въ особый алкоголь, способный окисляться въ кислоту (бензойную), а бензолъ не даетъ алкоголя, производящаго окисленіемъ кислоту.

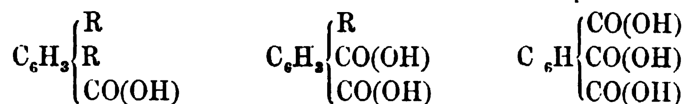
Между химическими превращеніями ароматическихъ углеводородовъ особеннаго вниманія заслуживаетъ ихъ отношеніе къ окислителямъ (Fittig, Beilstein). При этомъ происходятъ обыкновенно ароматическія кислоты, и при томъ, натура и содержаніе углерода въ этихъ послѣднихъ, какъ показало окисленіе синтетически полученныхъ углеводородовъ, находятся въ простомъ отношеніи къ натурѣ подвергнутаго окисленію углеводорода: при достаточно сильномъ окисленіи (болѣе или менѣе продолжительномъ нагрѣваніи съ двухромокислымъ каліемъ и сѣрной кисло-

чіе. Изомерія могла бы теперь быть объяснена, подобно замѣченной между ксилоломъ и изоксилоломъ, различнымъ положеніемъ въ частицѣ двухъ метильныхъ группъ. При такомъ предположеніи оба углеводорода, конечно, должны давать при окисленіи изомерныя (не тожественныя) кислоты, хотя кислоты (толуиловая и терефталевая), получаемыя изъ ксилола каменноугольнаго дегтя и синтетическаго двуметилированнаго бензола, и тожественны, однако, бром- и нитропроизводныя обоихъ углеводородовъ различны (Fittig, Ahrens и Mattheides). Это отношеніе очень странно и совершенно не согласно съ воззрѣніями, существующими относительно химическаго строенія ароматическихъ веществъ.

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

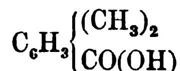
той) образуется кислота, которая представляетъ нетронутый бензольный остатокъ въ соединеніи съ группой $\left(\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$, въ которую превратился находившійся въ частицѣ радикалъ (C_nH_{2n+1}). Такъ, напр., однозамѣщенные бензолы (толуолъ или мэтил-фенилъ, этил-фенилъ, амил-фенилъ и т. д.) даютъ всегда бензойную кислоту $\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CO\\H\end{matrix}\right.\Big\}O$, между тѣмъ, какъ изъ двузамѣщенныхъ бензоловъ (ксилолъ или двумэтилированный бензолъ, двуэтилированый бензолъ, амилированный толуолъ или амил-мэтил-бензолъ и т. д.) всегда въ концѣ концовъ образуется терефталевая кислота $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO(OH)\\CO(OH)\end{matrix}\right.$. Очевидно, что эти правильности позволяютъ съ вѣроятностью судить по продуктамъ окисленія углеводородовъ о натурѣ этихъ послѣднихъ. Если окисляющее дѣйствіе менѣе энергично (болѣе или менѣе продолжительное нагрѣваніе съ разбавленной азотной кислотой), то собственно при двузамѣщенныхъ бензолахъ превращеніе идетъ не такъ далеко; оно касается только одного изъ радикаловъ, C_nH_{2n+1}, замѣщающихъ водородъ бензола, причемъ происходятъ кислоты, способныя при дальнѣшемъ окисленіи переходить въ кислоту терефталевую. Такимъ образомъ, напр., изъ ксилола можетъ произойти толуиловая кислота $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO.OH\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}C_6H_4(CH_3)\\CO\\H\end{matrix}\right.\Big\}O$ и изъ двуэтилированнаго бензола, отвѣчающая ему, такъ называемая этилобензойная кислота $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CO.OH\end{matrix}\right.$. Отсюда видно, что какъ только замѣщающій радикалъ содержитъ болѣе одного углероднаго пая, то часть его углерода окисленіемъ отщепляется. До сихъ поръ, напр., не удалось такъ окислить двуэтилированный бензолъ, чтобы получилась кислота $\left\{\begin{matrix}C_6H_4(C_2H_5)\\CH_2\\CO\\H\end{matrix}\right.\Big\}O$. На счетъ отщепленныхъ углеродныхъ и водородныхъ паевъ, въ свою очередь, образуются обыкновенно предѣльныя одноатомныя кислоты, напр. уксусная.

По аналогіи можно ожидать, что трехзамѣщенные бензолы при постепенномъ окисленіи дадутъ послѣдовательно слѣдующія кислоты (если обозначить замѣщающій радикалъ черезъ R):



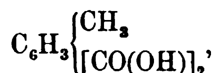
Это подтверждается фактами, если сопоставить аналогичныя данныя, относящіяся къ различнымъ веществамъ. Кумолъ (трехмэтилированный бензолъ) даетъ только два первыхъ продукта окисленія (Beilstein, Hirzel):

Ксилиловая кислота.



и

Инсолиновая кислота.



между тѣмъ, какъ неудается получить кислоту $C_6H_3[CO(OH)]_3$ изъ инсолиновой. Съ другой стороны мезитиленъ, въ которомъ во всякомъ случаѣ должно быть принято присутствіе трехъ мэтильныхъ группъ $(CH_3)_3$, даетъ сначала мезитиленовую кислоту $\left\{\begin{matrix} C_8H_9 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$, а потомъ тримезиновую $C_6H_3[CO(OH)]_3$.

Здѣсь отсутствуетъ членъ: $C_6H_3\left\{\begin{matrix} R \\ [CO(OH)]_2 \end{matrix}\right.$ (Fittig).

Что въ мезитиленѣ и въ только что названныхъ кислотахъ 6 паевъ углерода сгруппированы иначе, чѣмъ въ бензолѣ и въ его замѣщенныхъ производныхъ, доказываетъ уже то обстоятельство, что изъ мезитилена, какъ продуктъ дальнѣйшаго окисленія, получается только уксусная кислота. Поэтому является полное право ожидать, что кислоты $C_6H_3[CO(OH)]_3$, которыя, вѣроятно, могутъ образоваться изъ нѣкоторыхъ трех-мэтилированныхъ бензоловъ, будутъ лишь изомерны, а не тожественны съ тримезиновой (см. добавленіе на стр. 166).

Что углеводороды C_nH_{2n-6}, соотвѣтственно ихъ эмпирическому составу, могутъ являться веществами непредѣльными, обнаруживается при дѣйствіи на нихъ галоидовъ; къ бензолу могутъ присоединяться шесть паевъ хлора или брома. Повидимому, также водородъ въ моментъ выдѣленія способенъ прямо сое-

диняться съ бензоломъ; но продукты этой реакціи еще не изслѣдованы. Особенно легко подвергается водородъ въ углеводородахъ C_nH_{2n-6} замѣщенію галоидомъ или группой $(NO_2)'$; ихъ остатки, напр. $(C_6H_5)'$, $(C_6H_4)''$ и др., входя, какъ составная часть въ различныя производныя, обнаруживаютъ такую же склонность къ замѣщенію своего водорода.

Углеводороды C_nH_{2n-8} и C_nH_{2n-10}. 116. Изслѣдованъ лучше одинъ только представитель ряда C_nH_{2n-8} — циннамолъ или стиролъ (Blyth и Hofmann) C_8H_8, относящійся къ коричной кислотѣ $C_9H_8O_2$ также, какъ бензолъ относится къ бензойной, и получающійся изъ нея соотвѣтственнымъ образомъ:

$$C_9H_8O_2 - CO_2 = C_8H_8.$$

Кромѣ того, стиролъ получается при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ смолистыхъ веществъ—драконовой крови, перувіанскаго бальзама—и содержится готовымъ въ жидкомъ стираксѣ, изъ котораго получается перегонкой съ водою. Онъ можетъ быть приготовленъ также полимеризаціей ацетилена (дѣйствіемъ жара) и потому можетъ разсматриваться также, какъ тетрацетиленъ (Berthelot). Стиролъ, находящійся въ жидкомъ стираксѣ, не тожественъ съ получаемымъ изъ коричной кислоты (Berthelot); въ самомъ дѣлѣ, въ первомъ случаѣ стиролъ оптически дѣятеленъ и обладаетъ необыкновенной склонностью къ полимеризаціи; при нагрѣваніи до 200° даетъ твердый, прозрачный, не кристаллическій полимеръ—метастиролъ. Стиролъ изъ коричной кислоты оптически не дѣятеленъ. При нагрѣваніи съ соляной кислотой онъ способенъ также давать полимеръ—дистиролъ $C_{16}H_{16}$ (Erlenmeyer). Сильно окисляющими реагентами стиролъ переводится въ бензойныя производныя, содержащія C_7 въ частицѣ—обстоятельство, указывающее на аналогію его съ толуоломъ и этил-фениломъ и на то, что онъ, вѣроятно, есть ничто иное, какъ винил-фенилъ $C_6H_5(C_2H_3)$. По физическимъ свойствамъ стиролъ близокъ къ углеводородамъ C_nH_{2n-6}, относительно которыхъ онъ играетъ, очевидно, ту же роль, какъ этиленъ и его гомологи относительно предѣльныхъ углеводородовъ. Въ самомъ дѣлѣ, онъ, подобно углеводородамъ C_nH_{2n}, вступаетъ въ прямое соединеніе съ галоидами, которые, однако же, насколько это до сихъ поръ извѣстно, присоединяются къ нему легко только въ количествѣ 2-хъ паевъ, образуя тѣла, соотвѣтствующія по степени непредѣльности угле-

водородамъ C_nH_{2n-6} (вѣроятно $C_6H_5.C_2H_3Cl_2$). Въ тоже время, стиролъ склоненъ и къ замѣщеніямъ, подобно углеводородамъ C_nH_{2n-6}.

Со стироломъ гомологиченъ углеводородъ C_7H_6, толуиленъ или стильбенъ. Онъ образуется при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ соединеній толуоловаго остатка (бензила) C_7H_7 (Laurent, Märker), или черезъ потерю HCl изъ хлористаго бензила при дѣйствіи щелочей (Limpricht). Вѣроятно, углеводородъ, образующійся изъ бензиловаго алкоголя черезъ потерю воды, является тѣмъ же толуиленомъ.

Изъ числа углеводородовъ C_nH_{2n-10} извѣстны такъ называемые холестерилины—вещества съ высокимъ вѣсомъ частицы, изомерныя между собою и получаемыя изъ алкогольнаго тѣла холестерина, чрезъ отнятіе воды дѣйствіемъ сѣрной или фосфорной кислоты:

Холестеринъ.

$$C_{26}H_{44}O - H_2O = C_{26}H_{42}.$$

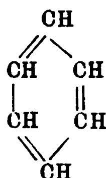
Холестерилины представляютъ вообще твердыя, большею частью, кристаллическія тѣла (Zwenger). Сюда же можетъ быть отнесенъ углеводородъ $C_{20}H_{30}$, происходящій дѣйствіемъ натрія изъ тѣла $C_{20}H_{30}O$, представляющаго, быть можетъ, особый алкоголь, и полученнаго изъ смолы гальбанумъ (Mössner).

Углеводороды C_nH_{2n-12}, C_nH_{2n-14}, C_nH_{2n-16} и C_nH_{2n-18}. 117. Формулѣ C_nH_{2n-12} отвѣчаютъ нафталинъ $C_{10}H_8$ и его изомеръ метанафталинъ, встрѣчающіеся между продуктами сухой перегонки. Метанафталинъ, полученный въ числѣ продуктовъ сухой перегонки смолъ, мало изслѣдованъ, а нафталинъ представляетъ одинъ изъ обыкновеннѣйшихъ продуктовъ разложенія углеродныхъ веществъ при калильной температурѣ; онъ присутствуетъ въ дегтѣ каменнаго угля и, вообще, образуется, если углеродистыя вещества, хотя бы и такія, которыя одарены незначительнымъ вѣсомъ частицы — какъ, напр. этильный алкоголь, уксусная кислота и проч.,—пропускаются въ видѣ паровъ чрезъ раскаленные сосуды или трубки. Онъ можетъ образоваться даже изъ болотнаго газа (см. § 103). Нафталинъ представляетъ твердое, бѣлое, летучее вещество, одаренное особымъ запахомъ, почти нерастворимое въ водѣ, но растворимое легко въ жидкихъ углеводородахъ и нѣсколько растворимое въ углеродистыхъ жидкостяхъ, содержащихъ кислородъ. Онъ легко кристаллизуется, образуя ромбическія таблицы, плавится при 79°, кипитъ при 218°.—Соеди-

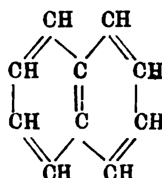
няясь прямо съ хлоромъ, нафталинъ принимаетъ его 2 или 4 пая; соединеніе нафталина съ бромомъ заключаетъ 2 пая послѣдняго. Нафталинъ болѣе склоненъ, впрочемъ, подвергаться замѣщеніямъ, при чемъ количество замѣщаемаго въ немъ водорода условливается энергіей реакціи и можетъ послѣдовательно увеличиваться до того, что, напр., съ хлоромъ происходитъ тѣло $C_{10}Cl_8$ (Laurent). Также легко подвергается нафталинъ и нитрованію—замѣщенію водорода группой $(NO_2)'$.—Нитрованные продукты, подвергаясь новымъ различнымъ превращеніямъ, даютъ возможность переходить къ другимъ производнымъ, галоидныя же производныя нафталина, представляющія многочисленные случаи изомеріи, а также и продукты его соединенія съ галоидами, почти не показываютъ способности подвергаться двойнымъ разложеніямъ. Сильно окисляющіе реагенты, разрушая частью связь между углеродными паями нафталинной частицы, даютъ начало кислотамъ фталевой $C_8H_6O_4$ и щавелевой $C_2H_2O_4$. Въ нафталинѣ — веществѣ, которое даетъ при реакціяхъ прямаго соединенія продукты, далеко не доходящіе до предѣла, и которое отличается прочностію частицы, способностью переносить весьма возвышенную температуру,—паи угля, вѣроятно, связаны другъ съ другомъ значительнымъ числомъ единицъ сродства, и при томъ такъ, что два пая отдѣляются отъ остальныхъ восьми легче, чѣмъ эти послѣдніе другъ отъ друга *).

*) Относительно химическаго строенія нафталина высказано предположеніе, въ основу котораго положено воззрѣніе Kekulé на группировку углеродныхъ паевъ въ бензолѣ. По этой ипотезѣ нафталинъ представляетъ соединеніе двухъ бензольныхъ группировокъ, въ которыхъ два пая углерода являются общими (Erlenmeyer):

Бензолъ.

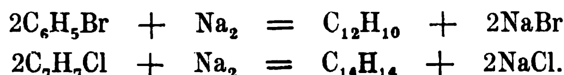


Нафталинъ.



Принимая этотъ взглядъ, приходится допустить, что при образованіи изъ нафталина фталевой кислоты $\left\{\begin{matrix} C_6H_4 \\ 2[CO(OH)] \end{matrix}\right.$ остаются въ группировкѣ не тронутыми окисленіемъ 6 углеродныхъ паевъ ея: два среднихъ, общихъ обѣимъ половинамъ формулы, и четыре—отъ той или другой половины, такъ какъ при полной симметріи частицы, они являются совершенно одинаковыми. Эти шесть паевъ углерода переходятъ и во фталевую кислоту въ видѣ бен-

118. Къ углеводородамъ C_nH_{2n-14} принадлежатъ такъ называемый **дифенилъ** $C_{12}H_{10}$ (Fittig), **дибензилъ** $C_{14}H_{14}$ (Cannizzaro и Rossi), вмѣстѣ съ его изомеромъ **дитолиломъ** (Fittig), и **дикуминилъ** $C_{20}H_{26}$ (Cannizzaro и Rossi). Эти вещества получаются главнымъ образомъ синтетически, подобно предѣльнымъ полимернымъ радикаламъ (см. § 106), при дѣйствіи натрія на галоидныя соединенія фенила, бензила и куминила, напримѣръ:



$$2C_6H_5Br + Na_2 = C_{12}H_{10} + 2NaBr$$
$$2C_7H_7Cl + Na_2 = C_{14}H_{14} + 2NaCl.$$

Такъ какъ въ толуолѣ можетъ происходить замѣщеніе водорода двухъ родовъ — въ фенилѣ или въ мэтилѣ — то очевидно, что, если и соединяются два толуоловыхъ остатка при потерѣ паевъ галоида, то въ зависимости отъ натуры галоидопроизводныхъ, углеводородныя частицы $C_{14}H_{14} = \begin{cases} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{cases}$ могутъ представлять 2 случая строенія:

Дибензилъ. и Дитолилъ.

$$\begin{cases} CH_2(C_6H_5) \\ CH_2(C_6H_5) \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} C_6H_4(CH_3) \\ C_6H_4(CH_3) \end{cases},$$

зольной группировки, изъ остальныхъ же 4-хъ углеродныхъ паевъ—два совершенно отщепляются, два другихъ же—(ближайшихъ къ нетронутой бензольной группировкѣ)—идутъ на образованіе 2-хъ [CO(HO)].—Если бы, при окисленіи, удалось оставить, скажемъ, нетронутой—одинъ разъ одну половину нафталинной частицы, а другой разъ—другую, и получить въ обоихъ случаяхъ одну и ту же фталевую кислоту, то тогда, очевидно, приведенная ипотеза о химическомъ строеніи нафталина получила бы подтвержденіе.—И есть уже наблюденія, подкрѣпляющія эти соображенія.—Если нафталину дать формулу строенія $C_4H_4|C_2||C_4H_4$, по которой ясна симметрія его частицы, и отличены обѣ половины, то такъ называемый бихлорнафтохинонъ $C_{10}H_4Cl_2O_2$ можетъ быть выраженъ структурной формулой $C_4H_4|C_2||C_4Cl_2O_2$, такъ какъ при окисленіи его образуется фталевая кислота, причемъ, значитъ, группировка $C_4H_4|C_2 = (C_6H_4)''$ остается нетронутой. Затѣмъ, изъ бихлорнафтохинона двойными разложеніями можетъ быть полученъ пятиохлоренный нафталинъ, которому слѣдуетъ придать соотвѣтственное же строеніе:

$$C_4H_3Cl|C_2||C_4Cl_4.$$

Если его подвергнуть окисленію, то при этомъ не образуется одноохлоренной фталевой кислоты,—какъ это должно было бы быть, если бы оставалась нетронутой та же половина нафталинной частицы, какъ и при окисленіи бихлорнафтохинона, — а получается четырех-охлоренная фталевая кислота (Graebe).

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

Вещества эти тверды, кристалличны и способны къ реакціямъ замѣщенія.

Представителями ряда C_nH_{2n-16} будутъ, по эмпирическому составу, мало извѣстный хризенъ $C_{12}H_8$ (Williams), и углеводородъ $C_{13}H_{10}$. Оба они также тверды и кристаллизуются. Хризенъ впервые полученъ при сухой перегонкѣ янтаря, позже открытъ также и въ дегтѣ каменнаго угля; углеводородъ $C_{13}H_{10}$ получается изъ особаго алкоголя, бензгидрола (см. § 141) $C_{13}H_{12}O$, выдѣленіемъ воды (Linnemann).

Наконецъ, углеводородъ изъ всѣхъ наиболѣе богатый углемъ и наиболѣе непредѣльный, отвѣчающій формулѣ C_nH_{2n-18}, будетъ ретенъ или антраценъ $C_{14}H_{10}$ (паранафталинъ) (Fritzsche, Anderson). Онъ кристалличенъ, бѣлъ, плавится при 213° и находится, подобно нафталину, между продуктами разложенія органическихъ веществъ при высокихъ температурахъ. Антраценъ способенъ и къ прямымъ соединеніямъ, и къ замѣщеніямъ; для него извѣстны соединенія съ 6-ю паями брома и 2-мя паями хлора. Ретенъ и подобные углеводороды бо̀льшаго уплотненія обладаютъ способностью давать кристаллическія соединенія съ тринитрофеноломъ (пикриновой кислотой) и нѣкоторыми другими нитропродуктами (Fritzsche). Эта особенность углеводородовъ можетъ служить для ихъ изолированія и очищенія.

ВТОРАЯ ГРУППА.

Галоидныя производныя углеводородовъ.

Отношеніе по составу къ другимъ веществамъ. Номенклатура. 119. Подъ именемъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ, разумѣются здѣсь всѣ вещества, состоящія изъ угля, водорода и галоидовъ, или изъ угля и галоидовъ. Смотря по способу происхожденія, ихъ можно сравнивать то съ тѣми, то съ другими тѣлами; сообразно съ этимъ мѣняется и ихъ номенклатура. По отношенію къ углеводородамъ одинаковой съ ними предѣльности, эти производныя могутъ разсматриваться какъ продукты замѣщенія, происшедшіе чрезъ замѣну бо̀льшаго или меньшаго количества паевъ водорода равнымъ числомъ паевъ галоида. Такой взглядъ выражается въ номенклатурѣ галоидныхъ производныхъ прилагательными охлоренный, обромленный и т. д.; тѣло CH_3Cl, по отношенію къ болотному газу CH_4, является одно-охлореннымъ болотнымъ газомъ; $C_2H_2Br_2$, по отношенію къ этилену, — двуобромленнымъ этиленомъ; $C_{10}Cl_8$ представитъ восьми-охлоренный нафталинъ и проч. Относительно углеводородныхъ частицъ, или радикаловъ, отстоящихъ отъ предѣла далѣе, чѣмъ сравниваемыя съ ними галоидныя производныя, эти послѣднія могутъ называться галоидными соединеніями первыхъ; напр. CH_3Cl можно разумѣть какъ хлористый мэтилъ — соединеніе Cl съ $(CH_3)'$, $C_2H_4Br_2$ и $C_2H_2Br_2$ будутъ, въ томъ же смыслѣ, бромистый этиленъ и двубромистый ацетиленъ т. е. соединенія C_2H_4 или C_2H_2 съ Br_2 и т. д. Смѣшанный взглядъ ведетъ къ одновременному употребленію тѣхъ и другихъ прилагательныхъ; напр. $C_2H_3Cl_3$, происшедшій чрезъ замѣщеніе хлоромъ одного пая водорода въ хлористомъ этиленѣ $C_2H_4Cl_2$, можетъ назваться одно-охлореннымъ хлористымъ этиленомъ, а производное того же состава, образовавшееся чрезъ замѣщеніе

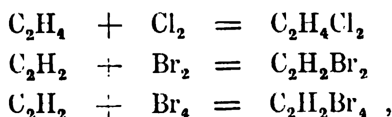
двухъ паевъ водорода въ хлористомъ этилѣ C_2H_5Cl, явится двухлоренннымъ хлористымъ этиломъ. Подобнымъ же образомъ тѣло $C_{10}Cl_{10}$ будетъ двухлористый восьми-охлоренный нафталинъ и т. п. Очевидно такимъ образомъ, что вещество одного и того же состава, смотря по способу образованія и сравненія его съ различными другими тѣлами, можетъ получать различныя названія. Наконецъ, при сравненіи галоидныхъ производныхъ съ гидратными соединеніями (заключающими водяные остатки), галоидныя производныя представляются галоидангидридами, — (хлорангидридами, бромангидридами), т. е. веществами, происшедшими чрезъ замѣщеніе водяныхъ остатковъ галоидами. Такимъ образомъ, хлористый мэтилъ CH_3Cl является хлорангидридомъ мэтильнаго алкоголя $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$, бромистый этиленъ $C_2H_4Br_2$ — бромангидридомъ соотвѣтствующаго двуатомнаго алкоголя — этилен-гликола $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ и проч.

Общіе способы образованія. Галоидныя производныя углеводородовъ происходятъ или замѣщеніемъ (водорода, водяныхъ остатковъ и проч.), или прямымъ соединеніемъ; непредѣльныя изъ нихъ могутъ образоваться еще распаденіемъ предѣльныхъ. Производныя, содержащія болѣе одного пая галоида, могутъ также вымѣнивать галоидъ на водородъ — дѣлаться менѣе охлоренными, менѣе обромленными и т. д.

Свободные галоиды, преимущественно хлоръ и бромъ [1]), замѣщаютъ въ предѣльныхъ частицахъ водородъ, непосредственно соединенный съ углемъ, выдѣляя галоидоводородную кислоту:

$$C_nH_m + xCl_2 = C_nH_{m-x}Cl_x + xHCl.$$

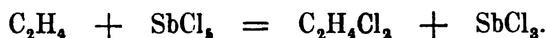
Если дѣйствію галоида подвергается непредѣльная частица, склонная къ прямымъ соединеніямъ, то галоидъ сначала присоединяется къ ней:



$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$$
$$C_2H_2 + Br_2 = C_2H_2Br_2$$
$$C_2H_2 + Br_4 = C_2H_2Br_4\ ,$$

[1]) Свободные хлоръ и бромъ реагируютъ вообще на органическія вещества съ особенною легкостью при содѣйствіи свѣта, или при нагрѣваніи и присутствіи свободнаго іода (Hugo Müller).

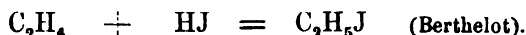
но, дѣйствуя далѣе, онъ можетъ замѣщать водородъ (ср. §§ 107 и 109). Такія реакціи прямого соединенія происходятъ не только при дѣйствіи свободнаго галоида, но и при дѣйствіи веществъ, легко отдающихъ его, напр., пятихлористой сурьмы:



$$C_2H_4 + SbCl_5 = C_2H_4Cl_2 + SbCl_3.$$

Легкость, съ которою охлореніе происходитъ въ присутствіи іода, зависитъ также, по всей вѣроятности, отъ дѣйствія образующагося тутъ трех-хлористаго іода.

Непредѣльныя частицы могутъ соединяться прямо и съ галоидоводородными кислотами, образуя галоидныя производныя и приближаясь или возвращаясь, такимъ образомъ, къ предѣлу:



$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J \quad \text{(Berthelot).}$$

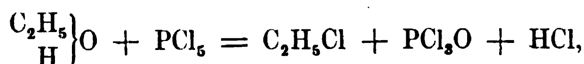
Діаллилъ.

$$C_6H_{10} + HJ = C_6H_{11}J \quad \text{(Wurtz).}$$

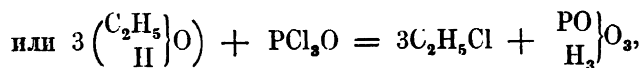
$$C_6H_{10} + 2HJ = C_6H_{12}J_2 \quad \text{(Wurtz).}$$

Въ гидратныхъ соединеніяхъ, при дѣйствіи на нихъ галоидныхъ соединеній фосфора [1]) или галоидоводородныхъ (хлористоводородной и бромистоводородной) кислотъ, можетъ происходить замѣщеніе водяныхъ остатковъ галоидомъ, причемъ образуются галоидныя производныя углеводородовъ. Напримѣръ:

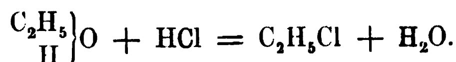
Винный алкоголь.



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = C_2H_5Cl + PCl_3O + HCl,$$



$$\text{или } 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + PCl_3O = 3C_2H_5Cl + \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3,$$

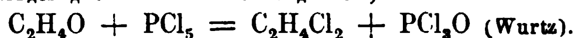


$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + HCl = C_2H_5Cl + H_2O.$$

Кислородъ, прямо соединенный съ углемъ, также можетъ замѣщаться галоидами при дѣйствіи галоидныхъ соединеній фосфора; напримѣръ:

[1]) Въ практикѣ, напр., при приготовленіи іодистаго метила, іодистаго этила и т. п., обыкновенно подвергаютъ алкоголи совмѣстному дѣйствію іода и фосфора.

Уксусный альдегидъ. — Хлористый этилиденъ. [1])



$$C_2H_4O + PCl_5 = C_2H_4Cl_2 + PCl_3O \text{ (Wurtz).}$$

Хлористый бензоилъ.

$$C_7H_5OCl + PCl_5 = C_7H_5Cl_3 + PCl_3O \text{ (Шишковъ и Rösing).}$$

Галоидныя производныя могутъ терять, при дѣйствіи щелочей или при нагрѣваніи, галоидоводородную кислоту, производя такія же производныя непредѣльныя и содержащія менѣе галоида:

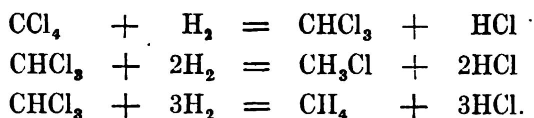
Хлористый этиленъ. — Хлористый винилъ.

$$C_2H_4Cl_2 - HCl = C_2H_3Cl$$

Одноохлоренный хлористый этиленъ. — Двуохлоренный этиленъ.

$$C_2H_3Cl_3 - HCl = C_2H_2Cl_2.$$

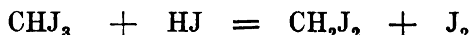
Реакція обратная замѣщенію водорода галоидами происходитъ при дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія; производныя болѣе охлоренныя или обромленныя могутъ, такимъ образомъ, переходить въ тѣла, содержащія менѣе хлора или брома и даже въ углеводороды:



$$CCl_4 + H_2 = CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + 2H_2 = CH_3Cl + 2HCl$$
$$CHCl_3 + 3H_2 = CH_4 + 3HCl.$$

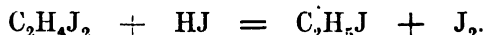
Интересный случай подобной же обратной реакціи представляетъ дѣйствіе іодоводородной кислоты на іодопроизводныя, причемъ іодъ выдѣляется въ свободномъ состояніи (Wanklyn, Kekulé, A. W. Hofmann):

Іодоформъ. — Іодистый мэтиленъ.



$$CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + J_2$$

Іодистый этиленъ. — Іодистый этилъ.



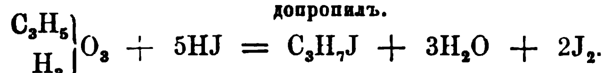
$$C_2H_4J_2 + HJ = C_2H_5J + J_2.$$

Такое возстановляющее дѣйствіе іодистоводородной кислоты смѣшивается съ замѣщающимъ, когда она реагируетъ на нѣкоторые многоатомные алкоголи. Одна часть водяныхъ остатковъ

[1]) Называющійся также, по другому способу своего происхожденія, одноохлореннымъ хлористымъ этиломъ.

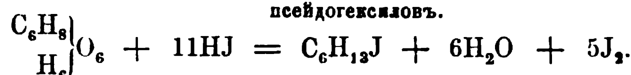
въ этихъ послѣднихъ замѣщается тогда водородомъ, а другая— іодомъ (Erlenmeyer и Wanklyn):

Глицеринъ (трехатомный алкоголь). Іодистый псейдопропилъ.



$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 2J_2.$$

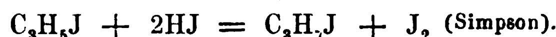
Маннитъ (шестиатомный алкоголь). Одинъ изъ іодистыхъ псейдогексиловъ.



$$\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 + 11HJ = C_6H_{13}J + 6H_2O + 5J_2.$$

Реакціи эти, вѣроятно, происходятъ такъ, что сначала замѣщеніемъ образуются галоидныя производныя или непредѣльныя, или содержащія столько паевъ галоида, сколько въ алкоголѣ было водяныхъ остатковъ, а потомъ эти производныя подвергаются возстановляющему дѣйствію іодистоводородной кислоты. Непредѣльныя галоидныя производныя углеводородовъ могутъ, въ самомъ дѣлѣ, при дѣйствіи іодистоводородной кислоты, присоединять водородъ. Напримѣръ:

Іодистый аллилъ. Іодистый псейдопропилъ.



$$C_3H_5J + 2HJ = C_3H_7J + J_2 \text{ (Simpson).}$$

Галоидныя производныя углеводородовъ простѣйшаго состава, содержащія мало водорода и много галоида, а также производныя, не содержащія водорода (хлороуглероды), получаются большею частью особыми реакціями: напр., хлороформъ $CHCl_3$ образуется при разрушеніи различныхъ болѣе сложныхъ частицъ, подвергнутыхъ одновременному дѣйствію охлоряющихъ и окисляющихъ реагентовъ; іодоформъ CHJ_3 получается подобнымъ образомъ изъ виннаго спирта. Иногда галоидныя производныя углеводородовъ происходятъ при разложеніи другихъ галоидныхъ производныхъ болѣе сложнаго состава. Такъ, напр., хлороформъ образуется изъ трихлороуксусной кислоты реакціей, соотвѣтствующей образованію болотнаго газа изъ кислоты уксусной (см. § 106):

Трихлороуксусная кислота. Хлороформъ.

$$C_2HCl_3O_2 = CHCl_3 + CO_2.$$

*

Далѣе, четырех-хлористый углеродъ CCl_4 образуется, напр., не только совершеннымъ замѣщеніемъ водорода въ болотномъ газѣ, или въ продуктахъ его охлоренія

Хлороформъ.

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl ,$$

но также дѣйствіемъ хлора при высокой температурѣ на пары углесѣры CS_2 (Kolbe), или нагрѣваніемъ послѣдней съ пяти-хлористой сурьмой (A. W. Hofmann), причемъ выдѣляется свободная сѣра; пропусканіе паровъ четырех-хлористаго углерода, смѣшанныхъ съ хлоромъ, чрезъ раскаленныя трубки даетъ начало Julin'ову хлороуглероду или двухлористому восьми-охлоренному нафталину $C_{10}Cl_8Cl_2$ (Regnault) *). Такъ какъ отъ хлороуглеродовъ можно перейти къ галоиднымъ производнымъ, содержащимъ водородъ, или къ углеводородамъ (см. § 103), а тѣла эти сами способны къ новымъ превращеніямъ, то образованіе хлороуглеродовъ изъ углесѣры, получаемой прямымъ соединеніемъ угля и сѣры, представляетъ одинъ изъ случаевъ синтеза органическихъ веществъ изъ элементовъ.

119a. Такъ какъ образованіе галоиднаго производнаго при прямомъ дѣйствіи свободнаго галоида ведетъ за собою выдѣленіе водорода въ видѣ галоидоводородной кислоты, а іодистый водородъ, дѣйствуя на іодопроизводныя, замѣщаетъ іодъ водородомъ, то понятна невозможность полученія іодопроизводныхъ при дѣйствіи свободнаго іода. Замѣщеніе водорода іодомъ, однако, происходитъ, когда на органическое вещество дѣйствуетъ іодноватая кислота или іодъ и іодноватая кислота (Kekulé, Peltzer). Подобнымъ же образомъ могутъ образоваться и хлоропроизводныя при дѣйствіи хлорноватой кислоты (или хлорноватокаліевой соли и азотной кислоты) (Peltzer).

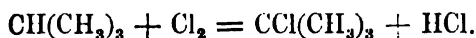
Порядокъ замѣщенія того или другаго, опредѣленнаго водороднаго пая въ частицѣ, при образованіи галоидныхъ производныхъ, зависитъ вообще отъ натуры органическаго вещества и отъ условій, при которыхъ протекаетъ реакція замѣщенія.—Такъ,

---

*) Хлористому углероду Julin'a, на основаніи плотности его пара, принадлежитъ формула C_6Cl_6. Онъ представляетъ не восьми-охлоренный двухлористый нафталинъ (какъ предполагалъ Berthelot), но (согласно предсказанію H. Müller'a) вполнѣ охлоренный бензолъ и тожественъ съ C_6Cl_6, образующимся при прямомъ хлорированіи бензола (H. Basset).

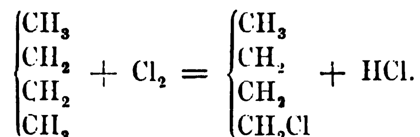
(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

напримѣръ, при дѣйствіи хлора на триметилформенъ первымъ замѣщается водородъ, соединенный съ наименѣе гидрогенизированнымъ паемъ углерода (Бутлеровъ):



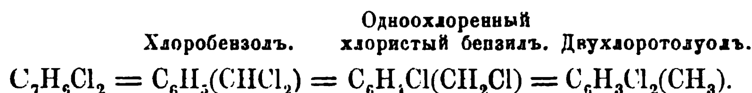
$$CH(CH_3)_3 + Cl_2 = CCl(CH_3)_3 + HCl.$$

Наоборотъ, въ изомерномъ ему діэтилѣ хлоръ становится прежде всего на мѣсто водорода, соединеннаго съ наиболѣе гидрогенизированнымъ углероднымъ паемъ (Schöyen) *):



$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} + Cl_2 = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases} + HCl.$$

Съ другой стороны, въ нѣкоторыхъ ароматическихъ углеводородахъ замѣщается, смотря по условіямъ, то фенильный водородъ, то водородъ радикала C_nH_{2n+1}. Такъ, напр., при дѣйствіи хлора на кипящій толуолъ получается исключительно хлористый бензилъ $C_6H_5(CH_2Cl)$, между тѣмъ какъ на холоду или въ присутствіи іода (и въ этомъ послѣднемъ случаѣ уже независимо отъ температуры) образуется изомерный съ предыдущимъ хлоротолуолъ $C_6H_4Cl(CH_3)$ (Beilstein). Подобное же отношеніе замѣчается и при образованіи дальнѣйшихъ продуктовъ замѣщенія:



Хлоробензолъ. Одноохлоренный хлористый бензилъ. Двухлоротолуолъ.

$$C_7H_6Cl_2 = C_6H_5(CHCl_2) = C_6H_4Cl(CH_2Cl) = C_6H_3Cl_2(CH_3).$$

Хлоробензолъ можетъ быть полученъ при дѣйствіи хлора на кипящій хлористый бензилъ; охлоренный хлористый бензилъ

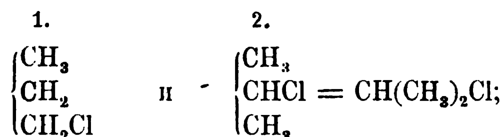
---

*) Если на пропанъ $C_3H_8 = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ (легко получаемый дѣйствіемъ цинка и соляной кислоты на іодистый изопропилъ) дѣйствовать хлоромъ въ присутствіи іода, то сперва замѣщается іодомъ пай водорода въ группѣ CH_3, и получается іодистый нормальный пропилъ $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2J \end{cases}$. Двойнымъ разложеніемъ можно получить изъ этого іодюра нормальный пропильный алкоголь, дающій при окисленіи пропіоновый альдегидъ и пропіоновую кислоту (Schorlemmer). — Это отношеніе является средствомъ перевода соединеній изопропила въ соединенія нормальнаго пропила.

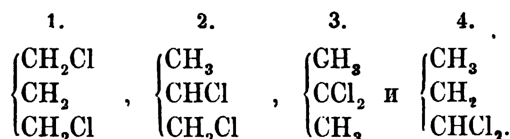
(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

образуется или при дѣйствіи хлора на кипящій хлоротолуолъ, или при хлорированіи хлористаго бензила въ присутствіи іода; наконецъ, хлоротолуолъ, при послѣднемъ способѣ обработки, даетъ двухлоротолуолъ (Beilstein, Geitner, Neuhof).

Изомерія галоидныхъ производныхъ углеводородовъ. 120. Руководясь понятіями о химическомъ строеніи, не трудно придти a priori къ заключенію, что случаи изомеріи должны быть здѣсь довольно многочисленны, — что, для галоидныхъ производныхъ извѣстной предѣльности, они многочисленнѣе, чѣмъ для углеводородовъ такой же предѣльности, и что число теоретически-возможныхъ изомеровъ возрастаетъ въ извѣстной степени вмѣстѣ съ увеличеніемъ числа паевъ галоида, находящихся въ составѣ. Такимъ образомъ, напр., для предѣльнаго углеводорода C_3H_8 возможенъ только одинъ случай химическаго строенія (ср. § 105), а для его одноохлореннаго производнаго—два случая:

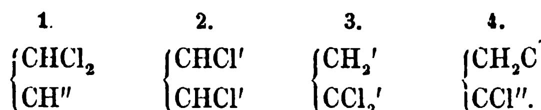


для двуохлореннаго производнаго $C_3H_6Cl_2$ возможны, вѣроятно, 4 случая:



Число этихъ случаевъ, очевидно, опредѣляется, прежде всего, числомъ случаевъ изомеріи тѣхъ углеводородныхъ радикаловъ нечетноатомныхъ или четноатомныхъ (непредѣльныхъ частицъ), которые, въ галоидныхъ производныхъ, находятся въ соединеніи съ галоидами. Кромѣ того, въ непредѣльныхъ галоидныхъ производныхъ, число теоретически-возможныхъ случаевъ изомеріи, вѣроятно, увеличивается еще отъ различія паевъ, сродство которыхъ остается свободнымъ (см. примѣч. къ § 111). Для галоидныхъ производныхъ углеводородовъ, заключающихъ 2 пая угля въ составѣ, будутъ, такимъ образомъ, возможны слѣдующіе изомеры: для C_2H_5Cl— одинъ случай, потому что возможенъ только одинъ случай химическаго строенія радикала C_2H_5 (см. § 46); для $C_2H_4Cl_2$ — два случая, условливаемые двумя возможными случаями химиче-

скаго строенія радикала C_2H_4, (см. § 108); для $C_2H_2Cl_2$—четыре случая; изъ нихъ два опредѣляются различіемъ химическаго строенія группы C_2H_2, а другіе два—различіемъ роли паевъ угля, которымъ принадлежитъ свободное сродство, а именно:

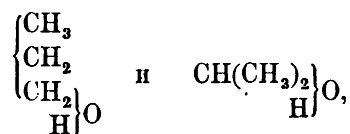


1.	2.	3.	4.
$\left\{\begin{matrix}CHCl_2\\CH''\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CHCl'\\CHCl'\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CH_2'\\CCl_2'\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CH_2Cl'\\CCl''\end{matrix}\right.$

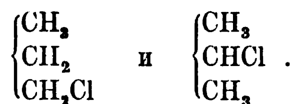
Изомерія предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ.

121. Предѣльныя изъ описываемыхъ производныхъ и нѣкоторыя изъ ароматическихъ наиболѣе изслѣдованы. Для нихъ, собственно, фактически извѣстно не мало случаевъ изомеріи, но, въ большинствѣ случаевъ, нѣтъ еще достаточно данныхъ для того, чтобы судить о химическомъ строеніи этихъ изомерныхъ частицъ и объяснить, такимъ образомъ, причину ихъ различія. Только для немногихъ галоидныхъ производныхъ, и между прочимъ, какъ указано выше, для ароматическихъ, можетъ быть дано это объясненіе. Можно, напр., принимая для этилена строеніе $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ (см. § 108), полагать, что хлористый этиленъ долженъ имѣть формулу $\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right.$, и объяснить его изомерію съ хлористымъ этилиденомъ тѣмъ, что послѣдній имѣетъ строеніе $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\right.$. Въ самомъ дѣлѣ, хлористый этилиденъ происходитъ изъ уксуснаго альдегида замѣщеніемъ кислорода хлоромъ, а для уксуснаго альдегида, C_2H_4O, есть вѣскія причины принимать строеніе, выражаемое формулой $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\right.$. Такъ какъ химическое строеніе ацетона C_3H_6O выражается формулой $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_3\end{matrix}\right.$, то продуктъ замѣщенія его кислорода хлоромъ долженъ выразиться $=\left\{\begin{matrix}CH_3\\CCl_2\\CH_3\end{matrix}\right.$. И въ другихъ случаяхъ, гдѣ есть основаніе для сужденія о химическомъ строеніи веществъ, дающихъ опредѣленными превращеніями галоидныя производныя, является возможность дѣлать подобнымъ же образомъ заключеніе о строеніи этихъ послѣднихъ. Изомерные хлорангидриды C_3H_7Cl, происхо-

дящіе изъ изомерныхъ алкоголей $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$, которыхъ строеніе будетъ:



без сомнѣнія, имѣютъ соотвѣтствующее строеніе—



Тоже самое можно сказать и объ іодангидридахъ C_4H_9J, происходящихъ отъ изомерныхъ алкоголей $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$.

Вообще, можно сказать, что изомерныя между собою галоидныя производныя происходятъ, обыкновенно, или изъ веществъ различныхъ не аналогичными превращеніями, какъ въ первомъ изъ приведенныхъ случаевъ, или бываютъ, какъ во второмъ случаѣ, продуктами аналогичныхъ превращеній тѣлъ изомерныхъ между собою, или, наконецъ, продуктами одного и того же вещества, но образующимися при различныхъ условіяхъ (какъ хлоротолуолы). По мѣрѣ изученія хода превращенія и химическаго строенія частицъ, производящихъ галоидныя производныя, уясняются, конечно, и понятія о химическомъ строеніи этихъ послѣднихъ. Надобно, однакоже, замѣтить, что заключенія, выведенныя изъ аналогій, требуютъ здѣсь нѣкоторой осторожности: какъ ни близки, вообще, между собою производныя хлористыя и бромистыя, но между ними встрѣчаются иногда замѣтныя различія; напр., хлористый этилъ C_2H_5Cl, при замѣщеніи двухъ паевъ водорода хлоромъ, даетъ $C_2H_3Cl_3$ — такъ называемый двуохлоренный хлористый этилъ, и это послѣднее тѣло изомерно, а не тожественно, съ одноохлореннымъ хлористымъ этиленомъ, получаемымъ чрезъ замѣщеніе хлоромъ одного пая водорода въ хлористомъ этиленѣ $C_2H_4Cl_2$, а между тѣмъ изъ бромистаго этила C_2H_5Br и бромистаго этилена получаются обромленіемъ не два изомерныхъ вещества съ формулой $C_2H_3Br_3$, а одно и то же тѣло этого состава — тѣло, которое съ одинаковымъ правомъ можетъ быть названо или однообромленнымъ

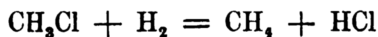
бромистымъ этиленомъ, или двуобромленнымъ бромистымъ этиломъ. Въ этомъ случаѣ, какъ кажется, смотря по натурѣ дѣйствующаго галоида, замѣщаются имъ различные водородные паи. Подобныя же отношенія, но только въ обратномъ порядкѣ, представляютъ тѣла состава $C_3H_5Br_3$ и $C_3H_5Cl_3$, способъ происхожденія которыхъ отчасти уже ясенъ изъ ихъ названій. Трибромгидринъ пропилглицерина (бромангидридъ глицерина $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$), трибромаллилъ, двуобромленный бромистый изопропилъ и однообромленный бромистый пропиленъ — изомерны между собою; охлоренные же продукты, полученные аналогичными способами, всѣ между собою тожественны, т. е. представляютъ одно и то же вещество (Linnemann). Кромѣ того, къ галоиднымъ производнымъ углеводородовъ относятся, по преимуществу, нѣкоторыя наблюденія надъ случаями изомеріи, не объяснимой однимъ различіемъ химическаго строенія. Если правильность такихъ наблюденій подтвердится, то придется принять различіе единицъ сродства у многоатомныхъ паевъ [1]). Сюда относятся, напр., указанія на существованіе 3-хъ изомеровъ $C_2H_4Br_2$ (Wurtz, Caventou) и 3-хъ изомеровъ $C_2H_3Cl_3$ (Regnault, Hübner) и т. д., а между тѣмъ, для обѣихъ приведенныхъ здѣсь формулъ мыслимы только по два случая химическаго строенія для каждой.

Свойства предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ. 122. Большинство галоидныхъ производныхъ предѣльныхъ углеводородовъ представляетъ, при средней температурѣ, безцвѣтныя, сильно-лучепреломляющія, летучія жидкости, обыкновенно, болѣе плотныя, чѣмъ вода. Съ одной стороны, чѣмъ проще ихъ составъ и чѣмъ менѣе въ нихъ галоида, тѣмъ онѣ летучѣе, съ другой—хлористыя бываютъ летучѣе соотвѣтствующихъ бромистыхъ, бромистыя летучѣе іодистыхъ (ср. § 82). Такимъ образомъ, хлористый мэтилъ CH_3Cl—газообразенъ, бромистый мэтилъ CH_3Br — жидокъ и кипитъ около $+13^c$, іодистый мэтилъ CH_3J кипитъ при $+43°$; далѣе, хлористый мэтиленъ CH_2Cl_2 кипитъ около $40°$, хлороформъ $CHCl_3$ при $61°$, а четырех-хлористый углеродъ CCl_4 при $77°$.—Впрочемъ, химическое строеніе самаго углеводороднаго радикала тоже имѣетъ зна-

[1]) Такое различіе могло бы быть или постояннымъ, т. е. гнѣздящимся въ самой натурѣ пая, или преходящимъ (что кажется болѣе вѣроятнымъ), зависящимъ отъ условій, подъ которыми, въ данномъ случаѣ, происходило химическое дѣйствіе.

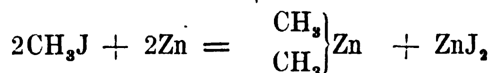
чительное вліяніе на летучесть, напр., изомерное видоизмѣненіе хлористаго бутила C_4H_9Cl, имѣющее строеніе $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ CH_2Cl \end{cases}$, кипитъ около 70°, тогда какъ хлористый третичный псейдобутилъ $C_4H_9Cl = C(CH_3)_3Cl$ (одноохлоренный триметилформенъ) — при 50° — 51°. Тѣла, богатыя хлоромъ, бываютъ иногда твердыми.— Изъ числа бромистыхъ производныхъ тѣ, которыя содержатъ довольно много угля и галоида въ частицѣ, нерѣдко бываютъ тверды, а изъ числа іодистыхъ имѣютъ твердый видъ даже и нѣкоторыя соединенія, обладающія довольно простымъ составомъ, но содержащія много іода относительно другихъ составныхъ частей; напр., іодоформъ CHJ_3, четырех-іодистый ацетиленъ $C_2H_2J_4$ и двуіодистый этиленъ $C_2H_4J_2$ — представляютъ кристаллическія тѣла. Въ особенности интересно здѣсь то, что изомеръ іодистаго этилена, происходящій присоединеніемъ іодоводородной кислоты къ ацетилену ($C_2H_2 + 2HJ = C_2H_4J_2$), жидокъ при обыкновенной температурѣ (Berthelot). Послѣднее обстоятельство указываетъ ясно, что обобщенія, касающіяся отношенія физическаго состоянія галоидныхъ производныхъ къ ихъ составу, только приблизительны. — Хлористыя и бромистыя производныя углеводородовъ, обыкновенно, болѣе или менѣе горючи; они даютъ пламя съ характеристичнымъ зеленымъ окрайкомъ и выдѣляютъ при горѣніи хлоръ и бромъ въ видѣ галоидоводородной кислоты. Іодистыя производныя горятъ вообще трудно и при быстромъ нагрѣваніи даютъ фіолетовые пары свободнаго іода.

Со стороны химическихъ свойствъ многія изъ веществъ описываемаго отдѣла замѣчательны по легкости, съ которою они вступаютъ въ двойныя разложенія, вымѣнивая свой галоидъ на эквивалентное количество другихъ элементовъ или группъ. При этомъ галоидъ выдѣляется всего чаще, или въ видѣ галоидоводородной кислоты, или въ видѣ соединенія съ металломъ. Напримѣръ:



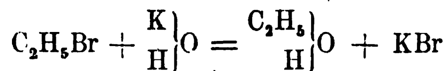
$$CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl$$

Цинкметилъ.

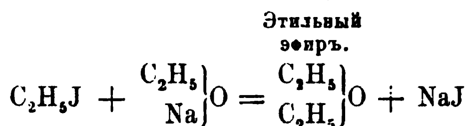


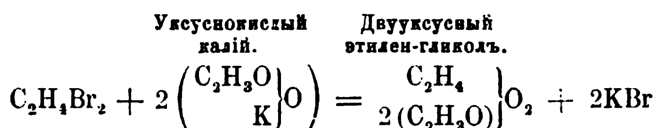
$$2CH_3J + 2Zn = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\} Zn + ZnJ_2$$

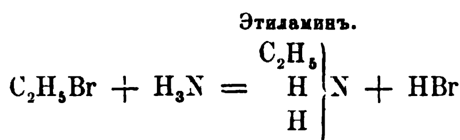
Этильный алкоголь.

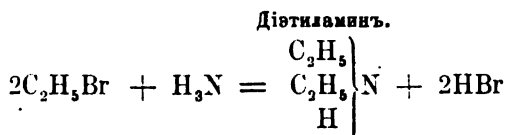


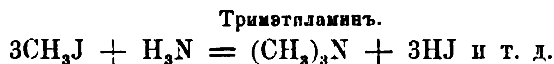
$$C_2H_5Br + \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\} O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big\} O + KBr$$











Такія разложенія даютъ возможность производить многочисленныя превращенія,—образовать массу разнообразныхъ новыхъ соединеній, и дѣлаютъ галоидныя производныя важными съ научно-практической стороны. Всего легче вступаютъ въ двойное разложеніе іодистыя вещества, бромистыя — труднѣе, а хлористыя часто вовсе не способны подвергаться ему. Особенно замѣчательно то, что изъ различныхъ изомеровъ одни бываютъ способнѣе претерпѣвать реакціи въ одномъ, другіе — въ другомъ направленіи. Такъ, іодистый амилъ $C_5H_{11}J$, полученный изъ обыкновеннаго амильнаго алкоголя $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$, болѣе склоненъ къ двойнымъ разложеніямъ, а изомеръ его, приготовленный прямымъ соединеніемъ амилена C_5H_{10} съ іодоводородной кислотой, хотя и можетъ вымѣнивать свой іодъ, но особенно лѣгко теряетъ HJ и выдѣляетъ амиленъ, изъ котораго онъ произошелъ. Хлористый третичный псейдобутилъ $C(CH_3)_3Cl$ замѣчателенъ по легкости, съ которою онъ, при нагрѣваніи съ водою, превращается въ соотвѣтственный спиртъ—триметилкарбинолъ $\left.\begin{matrix}C(CH_3)_3\\H\end{matrix}\right\}O$ и хлористый водородъ. — Въ производныхъ, содержащихъ болѣе одного

пая галоида, часто не всѣ паи его выдѣляются съ одинаковою легкостью. Напр., бромистый этиленъ $C_2H_4Br_2$, во многихъ случаяхъ, отдаетъ только одинъ пай брома, и одноатомный его остатокъ $(C_2H_4Br)'$ — однообромленный этилъ входитъ тогда въ новыя соединенія. Тотъ же бромистый этиленъ, при реакціяхъ болѣе энергичныхъ, выдѣляетъ два пая брома, и производитъ вещества, содержащія двуатомный этиленъ.

Кромѣ галоидныхъ производныхъ, содержащихъ одинъ только галоидъ, существуютъ и смѣшанныя, заключающія, напр., два различныхъ галоида; таковы: хлор-іодоформъ $CHCl_2J$, бром-іодоформъ $CHBrJ_2$, хлоро-іодистый этиленъ C_2H_4ClJ и т. п.

Непредѣльныя галоидныя производныя углеводородовъ. 123. Изъ наименѣе непредѣльныхъ производныхъ, обладающихъ двумя только единицами свободнаго сродства, извѣстны, преимущественно, простѣйшіе члены, заключающіе C_2 и C_3 въ частицѣ, а болѣе другихъ изслѣдовано соединеніе C_3H_5J — іодистый аллилъ, приготовляемый, обыкновенно, дѣйствіемъ іодистаго фосфора на соотвѣтствующій трех-атомный алкоголь, глицеринъ $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ (ср. § 119). Непредѣльныя галоидныя производныя углеводородовъ представляютъ летучія жидкости, иногда склонныя къ прямому соединенію (преимущественно съ галоидами) и переходу въ предѣльныя вещества, но способныя также подвергаться двойнымъ разложеніямъ, съ образованіемъ новыхъ непредѣльныхъ тѣлъ. Положительныхъ фактовъ, относящихся къ изомеріи этихъ веществъ, еще мало извѣстно. Съ іодистымъ аллиломъ изомеренъ іодистоводородный аллиленъ C_3H_5J, получаемый присоединеніемъ іодоводорода къ аллилену (Семеновъ, Oppenheim); также описанъ изомеръ и для хлористаго винила C_2H_3Cl — хлорацетенъ, приготовленный дѣйствіемъ фосгена на уксусный альдегидъ (Гарничъ-Гарницкій). Странное различіе обоихъ послѣднихъ тѣлъ выказывается особенно въ ихъ неподобной летучести: хлористый винилъ при обыкновенной температурѣ газообразенъ, такъ называемый хлорацетенъ кипитъ при $+45°$, а при $0°$ застываетъ уже въ кристаллы. Для C_2H_3Br бромистаго винила или одно-обромленнаго этилена и его аналоговъ по непредѣльности—$C_2H_2Br_2$ и C_2H_2ClBr—извѣстны случаи перехода въ полимеры—твердыя, не летучія вещества (A. W. Hofmann, Савичъ, Hugo Müller).—Кромѣ соединеній винила и аллила, къ галоиднымъ

производнымъ, отвѣчающимъ по непредѣльности углеводородамъ C_nH_{2n}, могутъ быть отнесены еще соединенія терпеновъ съ двумя частицами галоидоводородной кислоты ($C_{10}H_{16} + 2HCl = C_{10}H_{18}Cl_2$), соединеніе діаллила съ одной частицей іодоводорода ($C_6H_{10} + HJ = C_6H_{11}J$), соединеніе бензола съ шестью паями хлора ($C_6H_6 + Cl_6 = C_6H_6Cl_6$) и т. п.

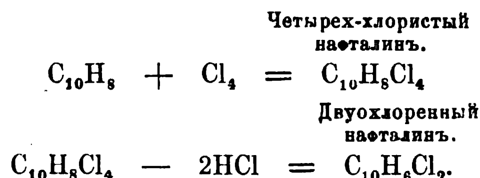
Простѣйшія галоидныя производныя съ 4-мя единицами свободнаго сродства неизвѣстны почти вовсе, а изъ болѣе сложныхъ изслѣдованы по преимуществу производныя, происходящія изъ терпеновъ соединеніемъ съ одной частицей галоидоводородной кислоты. — Отсутствіе способности вполнѣ возвращаться къ предѣлу, характеризующее терпены, сохраняется и въ этихъ производныхъ. Тѣла эти имѣютъ мало склонности вступать въ двойныя разложенія, а скорѣе выдѣляютъ углеводородъ, изъ котораго они произошли, и приближаются, по этому свойству, къ нѣкоторымъ предѣльнымъ галоиднымъ производнымъ, (напр., къ іодангидридамъ амиленгидрата, вторичнаго и третичнаго бутильныхъ алкоголей и т. п.).—Для галоидоводородныхъ соединеній терпеновъ, также какъ и для самихъ этихъ углеводородовъ, извѣстны многочисленныя изомерныя измѣненія, часто весьма близкія одно къ другому, и отличающіяся, какъ уже указано, преимущественно содержаніемъ къ поляризованному лучу свѣта, иногда же значительно разнящіяся и по наружнымъ свойствамъ. Сюда принадлежатъ, напр., одновременно образующіяся, жидкія и твердыя изомерныя хлоропроизводныя $C_{10}H_{17}Cl$.

Галоидныя производныя типа $C_n(H \text{ и } Cl)_{2n-6}$, представляющія довольно много случаевъ изомеріи, относятся къ ароматическимъ углеводородамъ также, какъ производныя $C_n(H \text{ и } Cl)_{2n+2}$ къ углеводородамъ предѣльнымъ. Галоидныя производныя бензола (за исключеніемъ іодобензола) почти не способны къ реакціямъ двойного обмѣна; иначе относятся галоидныя производныя замѣщенныхъ бензоловъ (толуола, ксилола и т. д.). Въ этихъ послѣднихъ положеніе галоида въ частицѣ опредѣляетъ и изомерію соединеній (см. выше § 115а), и характеръ галоида. Галоидъ, вступившій въ частицу замѣщеннаго бензола, легко можетъ быть элиминированъ или замѣщенъ при реакціяхъ двойнаго обмѣна, когда онъ находится въ радикалѣ C_nH_{2n+1}; наоборотъ—галоидъ, замѣщающій фенильный водородъ, [1]) почти не способенъ вступать во взаимно-

[1]) Если принять для строенія бензола ипотезу Kekulé, то видно, что значеніе водородныхъ паевъ фенила (бензольнаго остатка C_6H_5) должно быть

дѣйствіе и подвергаться двойнымъ разложеніямъ. Такъ, напр., хлористый бензилъ $C_6H_5(CH_2Cl)$ легко вымѣниваетъ свой пай хлора, между тѣмъ какъ хлоротолуолъ $C_6H_4Cl(CH_3)$ къ двойнымъ разложеніямъ не способенъ. Съ одинаковымъ трудомъ могутъ быть замѣщены оба пая хлора въ бихлоротолуолѣ $C_6H_3Cl_2(CH_3)$, между тѣмъ какъ въ охлоренномъ хлористомъ бензилѣ $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ одинъ, — а въ хлоробензолѣ $C_6H_5(CHCl_2)$ оба пая хлора могутъ быть легко замѣщены (Beilstein).

Галоидныя производныя углеводородовъ еще болѣе высшей непредѣльности представляютъ бо́льшею частью твердыя кристаллическія вещества, мало способныя вымѣнивать свой галоидъ на новые паи или группы. Исключеніе, быть можетъ, представляютъ только іодопроизводныя (іодонафталинъ). Напротивъ того, тѣ изъ нихъ, которыя произошли прямымъ присоединеніемъ галоида къ углеводородамъ высшей непредѣльности (бензолу, нафталину и проч.), легко распадаются, теряя половину своего галоида въ соединеніи съ водородомъ, и образуя производное, представляющее продуктъ замѣщенія. Напримѣръ:



Четырех-хлористый нафталинъ.

$$C_{10}H_8 + Cl_4 = C_{10}H_8Cl_4$$

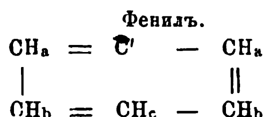
Двуохлоренный нафталинъ.

$$C_{10}H_8Cl_4 - 2HCl = C_{10}H_6Cl_2.$$

Эти продукты замѣщенія способны обыкновенно къ прямымъ соединеніямъ въ той же степени, какъ и углеводороды, изъ которыхъ они произошли. Случаевъ изомеріи (мало изслѣдованныхъ) встрѣчается здѣсь, именно въ различныхъ производныхъ нафталина, весьма много, и эта изомерія выражается уже въ различіи кристаллической наружности веществъ (Laurent).

не одинаково; соотвѣтственно этому, при замѣщеніи ихъ должно допустить три различныхъ случая:

Фенилъ.



Формула эта показываетъ, что химическое положеніе двухъ Ha, двухъ Hb и одного Hc различно—и, если идти далѣе, то можно даже утверждать, что и оба Ha, и оба Hb могутъ отличаться другъ отъ друга. Дѣйствительно, одна изъ группъ CHa связана съ C' одною единицею сродства, между тѣмъ, какъ другая группа CHa связана съ тѣмъ же C' двумя единицами сродства.

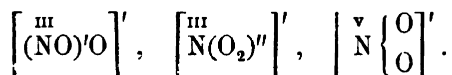
ТРЕТЬЯ ГРУППА.

Нитропроизводныя углеводородовъ.

Настоящія нитропроизводныя и производныя азотистой кислоты.

124а. Группа (NO_2) — азотноватый окиселъ (радикалъ азотной кислоты $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$) соединяется съ непредѣльными веществами прямо, а въ предѣльныхъ замѣщаетъ водородъ пай за пай, подобно галоидамъ. Образующіяся такими реакціями тѣла — такъ называемыя нитропроизводныя—могутъ быть разсматриваемы параллельно галоиднымъ производнымъ. Будучи по происхожденію аналогами галоидныхъ производныхъ, нитропроизводныя обладаютъ, однако же, своеобразнымъ характеромъ, условливаемымъ особенностями азотноватой группы и ея сложной натурой.

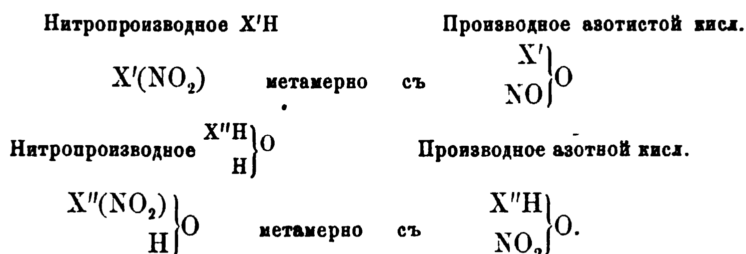
Такъ какъ группа NO_2 образована двумя многоатомными элементами, то понятно, что для нея могутъ существовать два способа присоединенія къ другимъ паямъ или группамъ, и именно, или посредствомъ сродства кислорода, или посредствомъ сродства азота. Если въ ней дѣятельны только три единицы азотнаго сродства, а кислородные паи не соединены непосредственно другъ съ другомъ, то ея присоединеніе совершается сродствомъ кислороднымъ; если же оба кислородные пая группы NO_2 соединены между собою непосредственно, между тѣмъ какъ пай азота остается трехатомнымъ, или если дѣйствуютъ всѣ пять единицъ азотнаго сродства, причемъ кислородные паи не связаны между собою, то одна изъ единицъ сродства азотнаго пая условливаетъ соединеніе группы $(NO_2)'$ съ другими паями или группами. Всѣ эти случаи могутъ быть наглядно выражены слѣдующими формулами:



$$\left[\overset{III}{(NO)'}O\right]', \quad \left[\overset{III}{N}(O_2)''\right]', \quad \left[\overset{V}{N}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\right]'.$$

Настоящими нитропроизводными могутъ быть названы вещества, въ которыхъ группа $(NO_2)'$ удерживается азотнымъ сродствомъ [1]); тѣ же производныя, гдѣ присоединеніе этой группы происходитъ сродствомъ кислороднымъ, будутъ, собственно говоря, представлять производныя азотной или азотистой кислоты, т. е. такія вещества, гдѣ радикалъ той или другой кислоты $(NO)'$, или $(NO_2)'$ связанъ посредствомъ кислорода съ какою либо группою R или, что все равно, такія, которыя представляютъ азотистую к. $\left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O$ или азотную к. $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, водородъ которыхъ замѣщенъ группою R.

Эти производныя азотистой или азотной кислоты могутъ являться метамерными съ настоящими нитропроизводными, причемъ, вообще, для веществъ $X'H$, $\left.\begin{matrix}X'\\H\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}X''H\\H\end{matrix}\right\}O$ (X представляетъ какую нибудь одно- или дву-атомную группу) возможны слѣдующіе случаи:



Нитропроизводное $X'H$ — **Производное азотистой кисл.**

$X'(NO_2)$ **метамерно съ** $\left.\begin{matrix}X'\\NO\end{matrix}\right\}O$

Нитропроизводное $\left.\begin{matrix}X''H\\H\end{matrix}\right\}O$ — **Производное азотной кисл.**

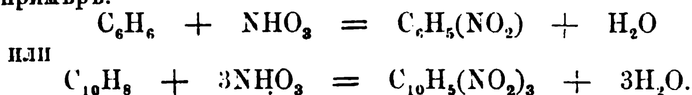
$\left.\begin{matrix}X''(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}O$ **метамерно съ** $\left.\begin{matrix}X''H\\NO_2\end{matrix}\right\}O.$

Подъ вліяніемъ возстановляющихъ дѣятелей, нитропроизводныя, какъ кажется, вообще даютъ новые азотъ-содержащіе продукты (ср. § 126), между тѣмъ какъ производныя азотистой и азотной кислотъ вымѣниваютъ при этомъ группы NO и NO_2 на водородъ и даютъ вещества безазотныя.

Послѣдняя реакція можетъ, повидимому, въ большинствѣ случаевъ служить для отличія настоящихъ нитропроизводныхъ отъ производныхъ азотистой и азотной кислотъ. Во многихъ, однако, случаяхъ, въ настоящее время, еще не достаетъ необходимыхъ для этого наблюденій.

[1]) Дѣйствуетъ ли въ этихъ случаяхъ пай азота, какъ трехатомный, или какъ пяти-атомный, т. е. отвѣчаетъ ли группа NO_2 въ нитропроизводныхъ второй или третьей изъ приведенныхъ выше формулъ,—можетъ еще считаться не выясненнымъ.

Номенклатура и способы происхожденія. 125. Нитропроизводныя приравниваютъ обыкновенно къ тѣламъ, изъ которыхъ они могутъ считаться происшедшими, чрезъ замѣщеніе водорода, и обозначаютъ ихъ прибавленіемъ къ имени этихъ тѣлъ словъ нитро-, динитро- или бинитро-, тринитро- или прилагательныхъ нитрованный, двунитрованный и т. д. Такимъ образомъ, производное $C(NO_2)_4$ будетъ четырех-нитрованный форменъ (четырех-нитрованный болотный газъ), $C_6H_5(NO_2)$ будетъ нитробензолъ, $C_6H_4(NO_2)_2$ — динитробензолъ, $C_{10}H_5(NO_2)_3$—тринитронафталинъ и т. д. Такая номенклатура, служащая для настоящихъ нитропроизводныхъ, употребляется нерѣдко, хотя и неправильно, и для тѣлъ, которыя хотя и представляютъ, по всей вѣроятности, производныя азотистой кислоты, но еще недостаточно изслѣдованы для того, чтобы положительно уяснилась ихъ натура; тѣ же вещества, въ которыхъ присутствіе радикала азотистой кислоты $(NO)'$, соединеннаго съ остальной частью состава посредствомъ кислорода, не подлежитъ сомнѣнію, называются азотистокислыми, напр., азотистокислый этилъ, азотистокислый амилъ и проч. Нитропроизводныя, и притомъ, какъ кажется, обоихъ родовъ, происходятъ или замѣщеніемъ, или прямымъ соединеніемъ. Замѣщеніе совершается обыкновенно при дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты, причемъ водородъ, подвергающійся замѣщенію, выдѣляется въ видѣ воды. Напримѣръ:



$$C_6H_6 + NHO_3 = C_6H_5(NO_2) + H_2O$$

или

$$C_{10}H_8 + 3NHO_3 = C_{10}H_5(NO_2)_3 + 3H_2O.$$

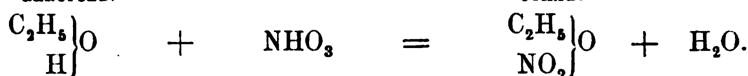
Бо́льшее или меньшее количество замѣщаемаго водорода опредѣляется продолжительностью и энергіей реакціи. Присутствіе концентрированной сѣрной кислоты, вѣроятно, вслѣдствіе ея способности жадно соединяться съ водою, вообще, содѣйствуетъ нитрованію: смѣсь крѣпкихъ азотной и сѣрной кислотъ нитруетъ энергичнѣе, чѣмъ одна азотная кислота. Вмѣсто азотной кислоты нерѣдко употребляютъ смѣсь сѣрной кислоты съ азотнокислой солью, напр., съ селитрой.—Тѣ вещества, которыя окисляются азотною кислотою при нагрѣваніи, бываютъ иногда, тѣмъ не менѣе, способны нитроваться, если дѣйствіе происходитъ въ холодѣ, а для нѣкоторыхъ весьма легко окисляемыхъ веществъ, напр., для терпеновъ, нитропроизводныхъ не извѣстно вовсе. Совершенно тотъ же внѣшній видъ, какъ и образованіе настоящихъ нитропроиз-

водныхъ, можетъ часто имѣть и реакція образованія азотнокислаго производнаго; такъ напримѣръ:

Фенолъ или фенильный алкоголь. **Нитрофенолъ.**

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O \quad + \quad NHO_3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}O \quad + \quad H_2O$$

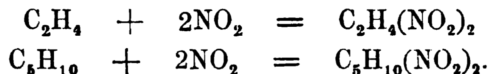
Этильный алкоголь. **Азотнокислый этилъ.**



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \quad + \quad NHO_3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}O \quad + \quad H_2O.$$

Въ первомъ случаѣ остатокъ азотной кислоты замѣщаетъ водородъ углеводороднаго радикала, во второмъ—водородъ водянаго остатка.

Тѣ изъ непредѣльныхъ тѣлъ, которыя особенно склонны къ прямымъ соединеніямъ, могутъ образовать нитропроизводныя, при дѣйствіи оранжевыхъ паровъ азотноватаго окисла, соединяясь съ нимъ при обыкновенной температурѣ или при содѣйствіи нагрѣванія. Такой реакціи подвергаются, напр., этиленъ (Семеновъ), амиленъ (Guthrie) и т. п:—



$$C_2H_4 \quad + \quad 2NO_2 \quad = \quad C_2H_4(NO_2)_2$$
$$C_5H_{10} \quad + \quad 2NO_2 \quad = \quad C_5H_{10}(NO_2)_2.$$

Изомерія, свойства и превращенія нитропроизводныхъ. 126. Объ изомеріи нитропроизводныхъ углеводородовъ вообще можно сказать тоже, что объ изомеріи производныхъ галоидныхъ: она условливается, очевидно, однѣми и тѣми же причинами въ обоихъ случаяхъ. Данныхъ, относящихся сюда вообще мало; существованіе изомеровъ замѣчено, однако же, напр., для нитропроизводныхъ дифенила [1]), нафталина и проч.

---

[1]) Замѣчательно то обстоятельство, что при обработкѣ дифенила дымящейся азотной кислотой получаются разомъ два изомера—динитродифенилъ и изодинитродифенилъ.

Явленіе это становится понятнымъ, если принять во вниманіе, что роль водородныхъ паевъ, относительно углерода въ дифенилѣ $C_{12}H_{10}$, не можетъ быть одинакова для каждаго водороднаго пая. Въ самомъ дѣлѣ, вообще, если, въ какомъ бы то ни было тѣлѣ, роль эта одинакова (если всѣ паи водорода относятся къ паямъ другихъ составныхъ частей симметрично), то изомерныя замѣщенныя производныя не могутъ происходить при одной и той же реакціи; напр., все равно замѣстится въ этиленѣ $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ тотъ или другой пай водорода. Но если бы существовалъ углеводородъ $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$, гдѣ паи водорода не

Физическія свойства нитропроизводныхъ углеводородовъ весьма разнообразны: между ними встрѣчаются и жидкости, и твердыя вещества, способныя кристаллизоваться; вообще же, вмѣстѣ съ увеличеніемъ количества группъ NO_2, замѣчается здѣсь склонность къ переходу въ твердое состояніе. Жидкія нитропроизводныя обладаютъ обыкновенно довольно значительнымъ удѣльнымъ вѣсомъ.—Цвѣтъ нитропроизводныхъ нерѣдко бываетъ болѣе или менѣе желтъ,—обстоятельство, по замѣчанію Laurent'а, какъ бы намекающее на присутствіе здѣсь оранжевой группы азотноватаго ангидрида.—Нерѣдко нитропроизводныя, какъ настоящія, такъ и азотистокислыя, бываютъ мало постоянны — обладаютъ способностью легко разлагаться на различные продукты, причемъ, вообще, кислородъ, бывшій въ соединеніи съ азотомъ, служитъ для окисленія другихъ элементовъ. Большинство нитропроизводныхъ способно разлагаться съ болѣе или менѣе сильнымъ взрывомъ при нагрѣваніи, или отъ удара, причемъ разложеніе также условливается переходомъ кислорода отъ азота къ другимъ элементамъ. Въ этомъ отношеніи встрѣчается, однако же, странная аномалія: четырех-нитрованный болотный газъ $C(NO_2)_4$ способенъ перегоняться безъ разложенія, и это тѣмъ замѣчательнѣе, что продуктъ менѣе богатый кислородомъ — трех-нитрованный болотный газъ или нитроформъ $CH(NO_2)_3$ взрывается при нагрѣваніи Съ химической стороны, нитропроизводныя замѣчательны по превращеніямъ, которыя они способны претерпѣвать подъ различными вліяніями. При энергичномъ дѣйствіи возстановляющихъ (отнимающихъ кислородъ или придающихъ водородъ) реагентовъ, группа NO_2 настоящихъ нитропроизводныхъ теряетъ весь кислородъ и принимаетъ вмѣсто него два пая водорода, превращаясь въ амміакальный остатокъ $(NH_2)'$. Такое превращеніе происходитъ при дѣйствіи сѣроводорода и сѣрнистаго аммонія (Зининъ), цинка или желѣза съ кислотами и, въ особенности, олова и соляной кислоты (Roussin, Beilstein), и т. п., иногда также подъ вліяніемъ іодистоводородной кислоты (Lautemann). Такимъ образомъ, напр., изъ нитробензола $C_6H_5(NO_2)$ получается фениламинъ или анилинъ $C_6H_5(NH_2)$, изъ нитронафталина $C_{10}H_7(NO_2)$ — нафтиламинъ $C_{10}H_7(NH_2)$ и проч. Возстановленіе особаго рода имѣетъ мѣсто для нѣкоторыхъ настоящихъ

симметричны, то для него, очевидно, могло бы быть два случая замѣщенія одного пая водорода, напр., $\begin{cases}CH_2Br\\CH\end{cases}$ и $\begin{cases}CH_3\\CBr\end{cases}$.

*

нитропродуктовъ, при дѣйствіи на нихъ амальгамы натрія; изъ двухъ частицъ нитрованнаго соединенія образуется при этомъ одна частица новаго тѣла. Первымъ продуктомъ является здѣсь вещество, которое можно назвать азоксипроизводнымъ, при дальнѣйшей реакціи образуется азопроизводное [1]), а это послѣднее, если возстановленіе продолжается, переходитъ въ гидразопроизводное. Такимъ образомъ изъ двухъ частицъ нитробензола $2(C_6H_5NO_2)$ получаются послѣдовательно (Алексѣевъ):

$C_{12}H_{10}N_2O$ азоксибензолъ,
$C_{12}H_{10}N_2$ азобензолъ,
$C_{12}H_{12}N_2$ гидразобензолъ.

Между тѣмъ какъ азотъ, соединенный (въ настоящихъ нитропроизводныхъ) съ углемъ, остается въ томъ же положеніи и послѣ превращенія ихъ возстановленіемъ, азотистокислыя производныя, при возстановляющихъ реакціяхъ, а также при дѣйствіи щелочей, обыкновенно теряютъ группу NO, вмѣсто которой становится пай водорода. Такимъ образомъ азотистокислыя производныя переходятъ въ гидратныя соединенія, т. е. содержатся также, какъ и вообще тѣ вещества (соли, сложные эфиры), въ которыхъ радикалъ кислоты удерживается въ соединеніи посредствомъ кислорода.

Замѣчательно еще то обстоятельство, что присутствіе значительнаго количества группъ NO_2 можетъ, повидимому, придавать кислотный характеръ — способность при дѣйствіи щелочей замѣщаться металломъ—тому водороду, который связанъ съ углероднымъ паемъ, соединеннымъ съ этими группами. По крайней мѣрѣ, нитроформъ $CH(NO_2)_3$ имѣетъ кислыя свойства (Шишковъ): его водородъ содержится подобно водяному водороду кислотъ, т. е. водороду водяныхъ остатковъ, соединенныхъ съ окисленнымъ углеродомъ.

Наравнѣ со смѣшанными (содержащими различные галоиды) галоидными производными, существуютъ и смѣшанныя нитро-галоидныя производныя. Таковъ, напр., нитрохлороформъ или хлорпикринъ $C(NO_2)Cl_3$, образующійся почти во всѣхъ случаяхъ, гдѣ нитрованныя тѣла подвергаются охлоряющему и окисляющему дѣйствію бѣлильной извести; сюда же относятся: тѣло $C(NO_2)_2Cl_2$, приготовленное Marignac'омъ изъ хлористаго производнаго нафталина, дѣйствіемъ азотной кислоты, — тринитро-

[1]) Вещества эти не должны быть смѣшиваемы съ діазопроизводными.

бромистый углеродъ или обромленный нитроформъ $C(NO_2)_3Br$, получаемый замѣщеніемъ водорода въ нитроформѣ (Шишковъ), различныя бензоловыя производныя (изомерные бромнитробензолы, изомерные іоднитробензолы) и т. п. Къ настоящимъ нитропроизводнымъ близко стоятъ такъ называемыя, нитрозопроизводныя — тѣла, гдѣ вмѣсто группы $(NO_2)'$ находится группа $(NO)'$, соединенная съ углеродомъ своимъ азотомъ, дѣйствующимъ трехатомно. Вещества эти отличаются иногда характеристическою окрашенностью, но ихъ вообще извѣстно еще весьма мало.

КЛАССЪ ВТОРОЙ.

УГЛЕРОДИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ, СОДЕРЖАЩІЯ ДВУАТОМНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

ПЕРВАЯ ГРУППА.

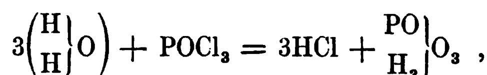
Алкоголи или гидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Общая характеристика алкоголей. 127. Представляя соединенія углеводородныхъ радикаловъ съ водянымъ остаткомъ или водяными остатками, алкоголи естественно являются, до извѣстной степени, аналогами воды: водородъ водяныхъ остатковъ (водородъ, соединенный прямо съ кислородомъ) способенъ въ нихъ подвергаться многимъ характеристическимъ реакціямъ, свойственнымъ водороду воды. Аналогія алкоголей и воды тѣмъ болѣе замѣтна, что углеродъ, соединенный съ водородомъ (гидрогенизированный углеродъ), связывающій здѣсь водяной остатокъ, самъ является аналогомъ водорода: водяной остатокъ, соединяясь съ нимъ, сохраняетъ свой водный химическій характеръ несравненно болѣе, чѣмъ тогда, когда онъ входитъ въ соединеніе съ окисленнымъ (соединеннымъ съ кислородомъ) углемъ, какъ это бываетъ въ органическихъ кислотахъ. Въ самомъ дѣлѣ, и теорія сложныхъ радикаловъ, и типическая теорія не упустили изъ виду аналогіи алкоголей съ водою: первая разсматривала ихъ какъ водные окислы углеводородныхъ радикаловъ RO+HO (гдѣ O=8), вторая производила алкоголи отъ типа воды, чрезъ замѣщеніе водорода углеводороднымъ остаткомъ. Вода, какъ насыщенное, предѣльное соединеніе, способна только къ двойнымъ разложеніямъ, она входитъ въ настоящія химическія [1]) реакціи обыкно-

---

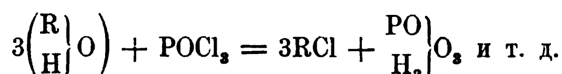
[1]) Присоединеніе кристаллизаціонной воды нельзя считать настоящей химической реакціей. Присоединеніе это не отвѣчаетъ закону объемности.

венно не иначе, какъ разлагаясь на водородъ и водяной остатокъ, которые переносятся въ новыя соединенія. Такое участіе воды въ двойныхъ разложеніяхъ позволяетъ сравнивать оба происходящія соединенія съ водою и разсматривать одно изъ этихъ новыхъ соединеній — то, въ которое перешелъ водородъ, какъ продуктъ замѣщенія водянаго остатка въ водѣ, а образованіе другаго—какъ продуктъ замѣщенія водорода въ водѣ. — Точно тѣ же двѣ характеристическія реакціи замѣщенія принадлежатъ и всѣмъ алкоголямъ вообще: они способны подвергаться двойнымъ разложеніямъ, которыя представляютъ или замѣщеніе водорода въ водяномъ остаткѣ, или замѣщеніе водянаго остатка, и притомъ реакціи эти происходятъ вообще при тѣхъ же условіяхъ, при которыхъ имъ подвергается вода. Вода, при дѣйстві натрія, выдѣляетъ водородъ и даетъ $\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O$ — ѣдкій натръ, алкоголь $\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O$ (гдѣ R представляетъ одноатомный углеводородный радикалъ) выдѣляетъ водородъ и производитъ $\left.\begin{matrix}R\\Na\end{matrix}\right\}O$,—**алкоголятъ натрія**. Хлорокись фосфора даетъ съ водою реакцію, выражаемую уравненіемъ:



$$3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + POCl_3 = 3HCl + \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 ,$$

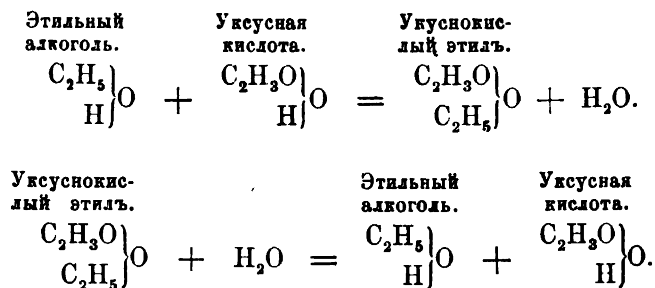
и съ алкоголемъ происходитъ соотвѣтствующее разложеніе:



$$3\left(\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O\right) + POCl_3 = 3RCl + \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \text{ и т. д.}$$

128. Особенно характерна для алкоголей склонность ихъ радикала соединяться съ кислотнымъ радикаломъ чрезъ посредство кислорода. При взаимнодѣйствіи алкоголя и кислоты изъ двухъ водяныхъ остатковъ — одного, принадлежащаго алкоголю, — другаго, находящагося въ кислотѣ, образуется вода, которая и выдѣляется; а остающійся, такимъ образомъ, отъ этихъ водяныхъ остатковъ, кислородъ связываетъ въ частицу радикалъ алкоголя и радикалъ кислоты, образуя особый ангидридъ — такъ называемый **сложный эфиръ**. Послѣдній можетъ быть разсматриваемъ

какъ продуктъ замѣщенія водорода радикаломъ кислоты въ алкогольномъ водяномъ остаткѣ или, что все равно,—какъ продуктъ замѣщенія водорода радикаломъ алкоголя въ кислотномъ водяномъ остаткѣ. При извѣстныхъ условіяхъ, сложный эфиръ способенъ опять реагировать съ водой — подвергаться обратному превращенію, и возрождать алкоголь и кислоту, изъ которыхъ онъ произошелъ. Напримѣръ:

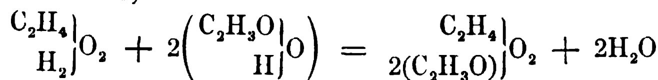


$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

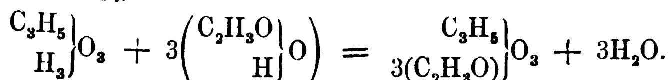
Если алкоголь двуатоменъ, т. е. содержитъ два водяные остатка, или трехатоменъ, то онъ способенъ реагировать такимъ же образомъ съ двумя или тремя частицами одноосновной кислоты, и выдѣлитъ двѣ, три частицы воды:

Этилен-гликолъ (двуатомн. алкоголь).



$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O$$

Глицеринъ (трехат. алкоголь).



$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\3(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_3 + 3H_2O.$$

Такія реакціи происходятъ вообще постепенно, и тѣмъ скорѣе, чѣмъ возвышеннѣе (въ предѣлахъ, въ которыхъ сами вещества не подвергаются разложенію) температура [1]). Вліяніе времени является здѣсь существеннымъ моментомъ (Berthelot), и время съ теплотой, до извѣстной степени, могутъ замѣнять другъ друга. Относительное количество реагирующихъ веществъ

[1]) Обыкновенно нагрѣваютъ алкоголь съ кислотой въ запаянной трубкѣ.

также обнаруживаетъ важное вліяніе: чѣмъ больше взято алкоголя, тѣмъ болѣе кислоты входитъ въ реакцію, и наоборотъ, чѣмъ болѣе употреблено кислоты, тѣмъ болѣе алкоголя подвергается этерификаціи; но реакція, однако же, никогда не доходитъ до конца — до полнаго превращенія того или другаго изъ взятыхъ тѣлъ; она останавливается въ извѣстныхъ границахъ, при которыхъ образовавшійся сложный эфиръ, оставшіеся кислота и алкоголь и выдѣлившаяся вода представляютъ систему тѣлъ, находящихся въ химическомъ равновѣсіи. Для обыкновеннѣйшихъ одноатомныхъ алкоголей и кислотъ, если они реагируютъ въ количествѣ одной частицы на одну частицу, maximum образующагося сложнаго эфира представляетъ около 65—75 сотыхъ того количества эфира, которое образовалось бы, если бы вся кислота и весь алкоголь вошли въ реакцію. Соотвѣтствующій рядъ обратныхъ явленій имѣетъ мѣсто, если сложный эфиръ подвергается дѣйствію воды.

Способность алкоголей реагировать съ кислотами служитъ однимъ изъ лучшихъ средствъ для распознаванія алкогольной натуры веществъ, т. е. для открытія содержанія въ нихъ водяныхъ остатковъ, соединенныхъ съ гидрогенизированнымъ углемъ, или по крайней мѣрѣ съ углемъ не окисленнымъ.—Если же вѣсъ частицы алкоголя извѣстенъ, то количество частицъ кислоты (когда она взята въ избыткѣ), входящихъ въ реакцію, и количество выдѣляющихся частицъ воды, приходящихся на одну частицу реагирующаго алкоголя, указываютъ на количество упомянутыхъ водяныхъ остатковъ (атомность алкогольнаго вещества). Напр., если каждыя 62 части по вѣсу этилен-гликола ($C_2H_6O_2 =$ 62 т. е. одна частица) могутъ войти въ реакцію съ 120-ю частями уксусной кислоты ($2C_2H_4O_2 = 2 \times 60 = 120$, т. е. съ двумя частицами), выдѣляя 36 частей воды (2 частицы), то этилен-гликолъ двуатоменъ—содержитъ два алкогольныхъ водяныхъ остатка. По количеству содержащихся въ нихъ водяныхъ остатковъ, алкоголи раздѣляются на одно-, дву-, трех-, четырех- и шестиатомные; пяти-атомныхъ алкоголей до сихъ поръ неизвѣстно. Далѣе, кромѣ алкоголей предѣльныхъ, которые преимущественно изслѣдованы, извѣстны еще алкоголи, болѣе или менѣе удаляющіеся отъ предѣла.

a) Одноатомные алкоголи или моногидраты углеводородныхъ радикаловъ.

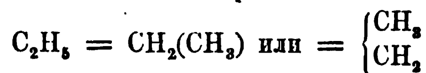
Изомерія одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей. 129. Для одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей доказано существованіе нѣкоторыхъ случаевъ изомеріи, вполнѣ соотвѣтствующихъ понятію о химическомъ строеніи, но еще далеко не рѣшенъ вопросъ о томъ, дѣйствительно ли способны существовать всѣ тѣ изомеры, которые, на основаніи этого понятія, кажутся теоретически-возможными. Ясно, что изомерія предѣльныхъ алкоголей вообще можетъ условливаться только изомеріей (различіемъ химическаго строенія) ихъ радикаловъ, которые для одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей будутъ $(C_nH_{2n+1})'$. Случаи изомеріи, теоретически-возможные для каждаго радикала $(C_nH_{2n+1})'$, можно найти, разсматривая его какъ происшедшій изъ простѣйшаго гомолога, мэтила $(CH_3)'$, чрезъ замѣщеніе въ этомъ послѣднемъ одного, двухъ или всѣхъ трехъ паевъ водорода низшими (по количеству паевъ углерода) радикалами того же гомологичнаго ряда, или, что все равно, — чрезъ замѣщеніе водорода въ мэтилѣ мэтиломъ же, котораго водородъ, въ свой чередъ, опять замѣщенъ, болѣе или менѣе, тѣмъ же мэтиломъ (ср. §§ 46 и 105). Такимъ образомъ оказывается, что для каждаго изъ первыхъ двухъ простѣйшихъ алкоголей съ радикалами мэтиломъ $(CH_3)'$ и этиломъ $(C_2H_5)'$, различные случаи химическаго строенія не возможны,— что для радикала пропила $(C_3H_7)'$ могутъ имѣть мѣсто два случая химическаго строенія (ср. § 44), для радикала бутила $(C_4H_9)'$—четыре случая (ср. § 46), а для амила $(C_5H_{11})'$—восемь случаевъ, и проч. Въ то же время, пользуясь именами, существующими для радикаловъ этого ряда, можно составить и раціональную номенклатуру многихъ изомеровъ [1]).

---

[1]) Для того, чтобы сократить и сдѣлать болѣе удобными названія изомерныхъ алкоголей, Kolbe предлагаетъ называть мэтильный алкоголь карбиноломъ и производить отъ него другія названія. Такимъ образомъ, мэтилированный мэтильный алкоголь будетъ мэтил-карбинолъ, тримэтилированный мэтильный алкоголь — тримэтил-карбинолъ, мэтил-этилированный мэтильный алкоголь—мэтил-этил-карбинолъ и т. д. Надобно, впрочемъ, замѣтить, что существующихъ названій алкогольныхъ радикаловъ, во всякомъ случаѣ, не достанетъ для всѣхъ теоретически возможныхъ изомерныхъ алкоголей.

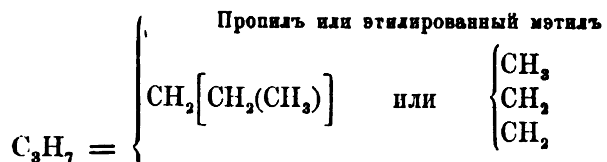
Мэтилъ

Этилъ или мэтилированный мэтилъ



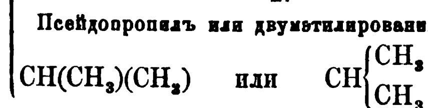
1.

Пропилъ или этилированный мэтилъ



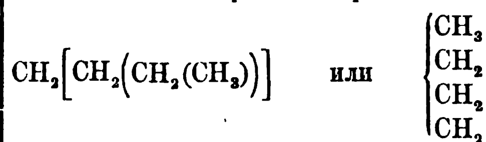
2.

Псейдопропилъ или двумэтилированный мэтилъ



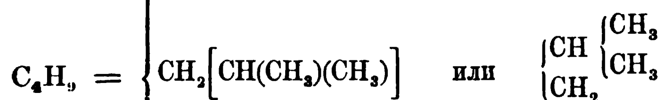
1.

Бутилъ или пропилированный мэтилъ или мэтилированный пропилъ



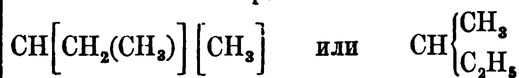
2.

Псейдопропилированный мэтилъ или двумэтилированный этилъ



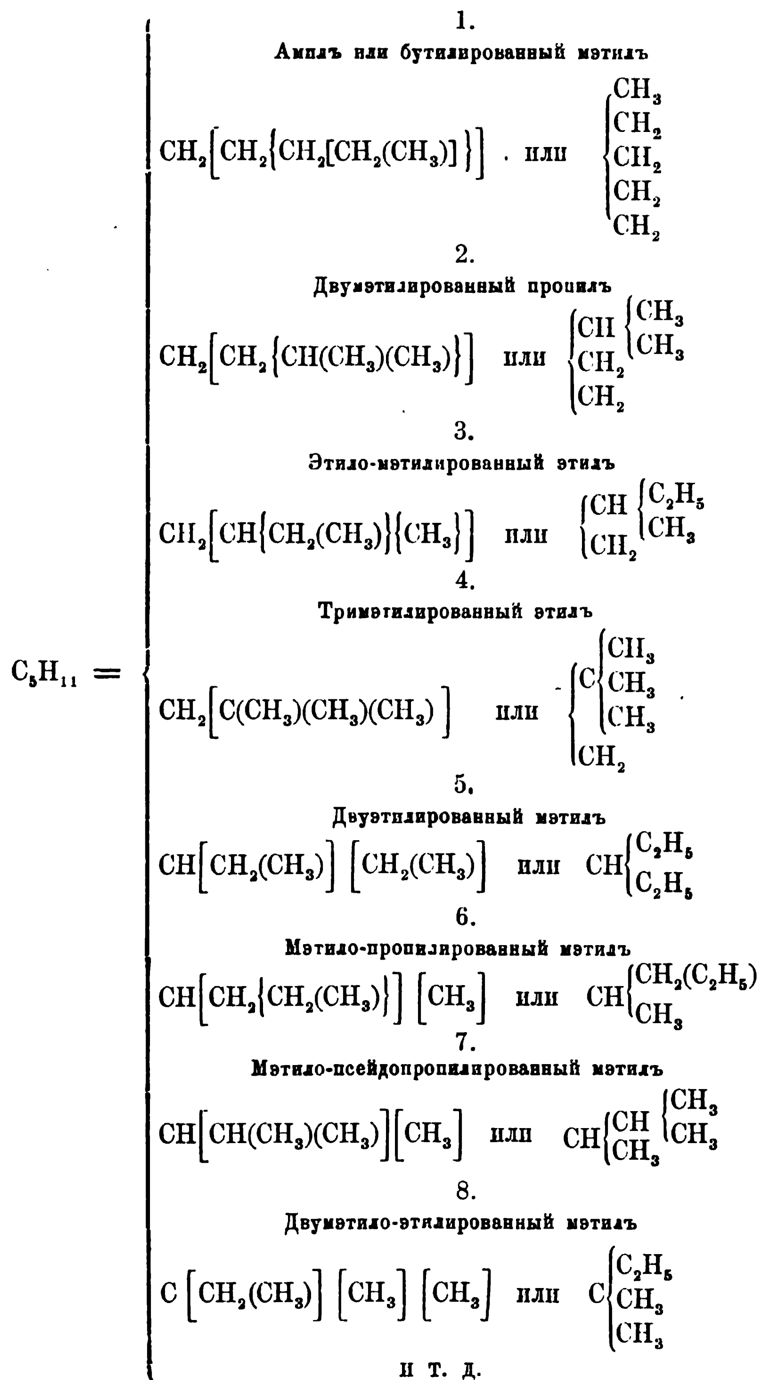
3.

Мэтило-этилированный мэтилъ



4.

Тримэтилированный мэтилъ


C_5H_{11} =
1.
Амилъ или бутилированный мэтилъ
$CH_2[CH_2\{CH_2[CH_2(CH_3)]\}]$ или CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2
2.
Двумэтилированный пропилъ
$CH_2[CH_2\{CH(CH_3)(CH_3)\}]$ или $CH\{CH_3, CH_3\}$ CH_2 CH_2
3.
Этило-мэтилированный этилъ
$CH_2[CH\{CH_2(CH_3)\}\{CH_3\}]$ или $CH\{C_2H_5, CH_3\}$ CH_2
4.
Триметилированный этилъ
$CH_2[C(CH_3)(CH_3)(CH_3)]$ или $C\{CH_3, CH_3, CH_3\}$ CH_2
5.
Двуэтилированный мэтилъ
$CH[CH_2(CH_3)][CH_2(CH_3)]$ или $CH\{C_2H_5, C_2H_5\}$
6.
Мэтило-пропилированный мэтилъ
$CH[CH_2\{CH_2(CH_3)\}][CH_3]$ или $CH\{CH_2(C_2H_5), CH_3\}$
7.
Мэтило-псейдопропилированный мэтилъ
$CH[CH(CH_3)(CH_3)][CH_3]$ или $CH\{CH\{CH_3, CH_3\}, CH_3\}$
8.
Двумэтило-этилированный мэтилъ
$C[CH_2(CH_3)][CH_3][CH_3]$ или $C\{C_2H_5, CH_3, CH_3\}$
и т. д.

Число теоретически-возможныхъ изомеровъ, вмѣстѣ съ возрастаніемъ вѣса частицы, должно, какъ видно, увеличиваться весьма быстро, и для высшихъ членовъ будетъ огромно.

130. При взглядѣ на приведенныя формулы легко замѣтить, что въ одномъ изъ двухъ изомерныхъ пропиловъ, пай угля, связывающійся въ алкоголѣ съ водянымъ остаткомъ (угля принадлежащаго тому мэтилу, который разсматривается, какъ подвергающійся замѣщенію),—соединенъ съ двумя паями водорода, а въ другомъ пропилѣ тотъ же пай угля соединенъ только съ однимъ паемъ водорода. Въ различныхъ бутилахъ этотъ пай угля является соединеннымъ: въ первыхъ двухъ случаяхъ—съ двумя паями водорода, въ третьемъ—съ однимъ паемъ водорода, а въ послѣднемъ—водорода соединеннаго съ нимъ нѣтъ вовсе, или, что все равно, всѣ паи водорода въ мэтилѣ подверглись, въ этомъ послѣднемъ случаѣ, замѣщенію. Тѣ же три случая повторяются для изомерныхъ амиловъ, и должны встрѣчаться во всѣхъ высшихъ радикалахъ. Согласно тому, радикалы и алкоголи ихъ содержащіе могутъ быть раздѣлены на 1) первичные, гдѣ пай угля, соединенный съ водянымъ остаткомъ, связанъ непосредственно съ двумя паями водорода, или, другими словами, гдѣ въ мэтилѣ замѣщенъ только одинъ пай водорода, 2) вторичные, гдѣ тотъ же пай угля соединенъ непосредственно съ однимъ паемъ водорода (гдѣ въ мэтилѣ замѣщены два пая водорода) и 3) третичные, гдѣ водорода, непосредственно соединеннаго съ этимъ паемъ угля, нѣтъ вовсе (гдѣ замѣщены всѣ три пая водорода въ мэтилѣ).—Ни одно изъ этихъ обозначеній, очевидно, не прилагается къ 1-му члену гомологичнаго ряда—мэтилу, въ которомъ три пая водорода соединены непосредственно съ углемъ; для 2-го члена ряда—этила—будетъ существовать только одинъ первичный случай; для 3-го члена уже есть одинъ первичный и одинъ вторичный случай—пропилъ и псейдопропилъ, но нѣтъ третичнаго, а начиная съ 4-го члена—бутила—являются возможными всѣ три случая.

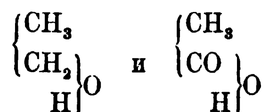
Названіе алкоголя собственно дано было, сначала, тѣлу

т. е. веществу, называемому нынѣ алкоголемъ этильнымъ. Согласно этому, тѣ изъ первичныхъ алкоголей, которыхъ радикалъ имѣетъ вообще химическое строеніе $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ (CH_2)_n \end{matrix}\right.$, и гдѣ онъ, слѣ-

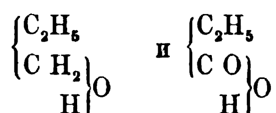
довательно, представляетъ, подобно этилу, мэтилъ, въ которомъ одинъ пай водорода замѣщенъ непосредственно низшимъ радикаломъ соотвѣтствующаго состава и строенія—могутъ быть названы **нормальными** алкоголями, между тѣмъ какъ изомеры ихъ получатъ названія **изопервичныхъ** алкоголей и **псейдо-алкоголей**. Что въ радикалѣ этильнаго алкоголя, дѣйствительно, содержится непосредственно низшій гомологичный радикалъ (мэтилъ)—это доказывается фактами. Въ самомъ дѣлѣ, алкоголь этотъ легко превращается въ кислоту (уксусную) простымъ окисленіемъ, а въ этой послѣдней присутствіе непосредственно низшаго алкогольнаго радикала, мэтила, не подлежитъ сомнѣнію.

Превращеніе одноатомныхъ алкоголей окисленіемъ. 131. Хотя главныя характеристическія черты алкогольнаго характера, описанныя выше и условливаемыя, въ особенности, присутствіемъ водянаго остатка, принадлежатъ, повидимому, одинаково алкоголямъ первичнымъ, вторичнымъ и третичнымъ, но одно изъ превращеній, считавшееся прежде неотъемлемымъ признакомъ алкоголей, по крайней мѣрѣ—одноатомныхъ, характеризуетъ, какъ оказалось нынѣ, одни первичные алкоголи. Превращеніе это совершается при окисленіи, и заключается въ томъ, что алкоголи теряютъ сначала два пая водорода, образуя такъ называемый альдегидъ, а потомъ, при дальнѣйшемъ окисленіи, принимаютъ пай кислорода и переходятъ въ кислоту—вещество, подобно алкоголю, содержащее водяной остатокъ, но заключающее одинъ пай кислорода въ радикалѣ. Къ образованію альдегида оказывается однако же неспособнымъ простѣйшій алкоголь — мэтильный. Кислота, если ее сравнивать съ соотвѣтствующимъ алкоголемъ, представляется продуктомъ замѣщенія 2Н паемъ О въ радикалѣ алкогольномъ. Напримѣръ:

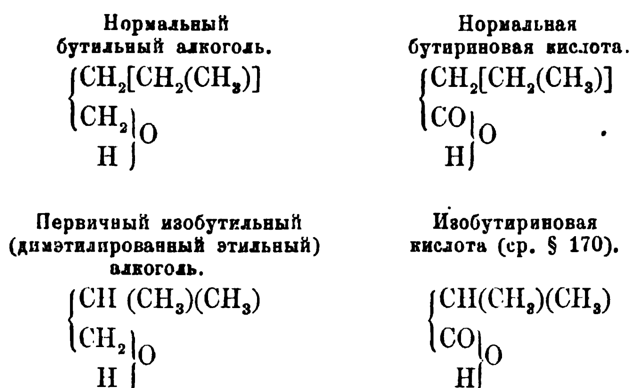
При сравненіи химическаго строенія этильнаго алкоголя и уксусной кислоты—



или пропильнаго алкоголя и пропіоновой кислоты—



видно, что замѣщенію кислородомъ, при образованіи кислоты, подвергаются два пая водорода, соединенные съ тѣмъ углеродомъ, который связываетъ водяной остатокъ, другими словами, группа $\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$ переходитъ въ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$. Къ такому переходу въ альдегиды и кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля, какое было въ алкоголѣ, способны, безъ сомнѣнія, не только нормальные алкоголи, но также и изо-первичные алкоголи, слѣдовательно, каждому изъ изомерныхъ первичныхъ алкоголей соотвѣтствуетъ особая кислота, и кислоты, происходящія изъ такихъ изомерныхъ алкоголей, должны быть изомерны между собою. Напримѣръ:



Что касается вторичныхъ алкоголей, то они, будучи не способны къ замѣщенію водорода кислородомъ (переходу въ кислоты), тѣмъ не менѣе могутъ терять окисленіемъ два пая водорода, и

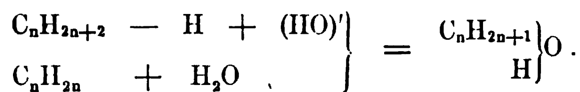
переходятъ при этомъ въ такъ называемые кетоны—тѣла, близкія къ альдегидамъ, но не способныя присоединять кислородъ и переходить въ кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля въ частицѣ, а распадающіяся, при окисленіи, на кислоты съ меньшимъ количествомъ углерода. Псейдопропильный алкоголь даетъ, такимъ образомъ, кетонъ уксусный или ацетонъ (Kolbe, Friedel, Berthelot).

Третичные алкоголи, распадаются при окисленіи, производя предѣльныя одноатомныя кислоты, содержащія менѣе угля, чѣмъ сколько его было въ алкоголѣ (Бутлеровъ).

Такимъ образомъ является слѣдующая правильность: для первичныхъ алкоголей существуютъ двѣ фазы окисленія безъ распаденія частицы — переходъ въ альдегидъ и переходъ въ кислоту; для вторичныхъ алкоголей—одна фаза—переходъ въ кетонъ; для третичныхъ алкоголей окисленіе безъ распаденія вовсе не имѣетъ мѣста. Между строеніемъ третичныхъ алкоголей и натурой кислотъ, происходящихъ при ихъ окисленіи, существуетъ, повидимому, правильная, но еще не выясненная зависимость.

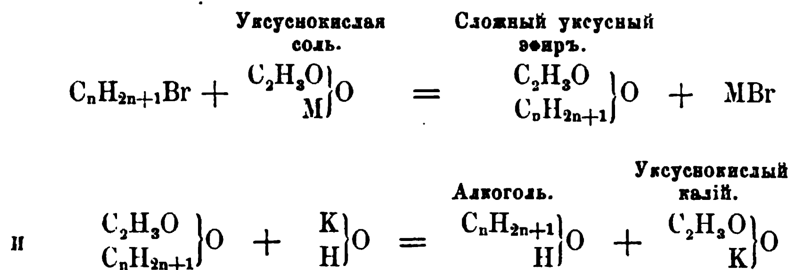
Общіе способы образованія одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей.

132. Простѣйшій, со стороны теоретической, способъ образованія предѣльныхъ алкоголей — способъ, дающій возможность приготовить многіе изъ нихъ синтетически, изъ элементовъ — это полученіе алкоголей изъ углеводородовъ предѣльныхъ, замѣщеніемъ водорода водянымъ остаткомъ, а изъ углеводородовъ непредѣльныхъ C_nH_{2n}—присоединеніемъ воды:



$$\left.\begin{array}{l} C_nH_{2n+2} - H + (HO)' \\ C_nH_{2n} + H_2O \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r} C_nH_{2n+1} \\ H \end{array}\right\}O.$$

Ни то, ни другое превращеніе, однако же, не происходитъ прямо: оба совершаются при помощи образованія изъ углеводородовъ такихъ соединеній, которыя новыми превращеніями переходятъ въ алкоголи. Такимъ образомъ, углеводороды предѣльные C_nH_{2n+2}, при дѣйствіи хлора и брома, могутъ давать одно-галоидныя производныя $C_nH_{2n+1}Cl$, и $C_nH_{2n+1}Br$, которыя, подвергаясь двойному разложенію съ солями разныхъ кислотъ, даютъ сложные эфиры, способные, дѣйствіемъ щелочей, выдѣлять алкоголь. Напримѣръ:



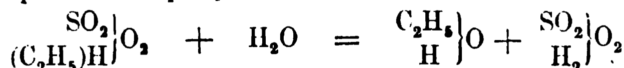
$$C_nH_{2n+1}Br + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\M\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}O + MBr$$

$$и \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Такимъ образомъ полученъ, изъ болотнаго газа, простѣйшій предѣльный алкоголь — мэтильный $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$ (Berthelot), а изъ различныхъ предѣльныхъ углеводородовъ, также и изъ находящихся въ американской нефти,—многіе высшіе алкоголи (Pelouze, Cahours, Schorlemmer).

Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n} соединяются болѣе или менѣе легко съ галоидоводородными кислотами, сѣрной кислотой и хлорноватистой. Одноатомныя галоидопроизводныя, такимъ образомъ приготовленныя, превращаются въ алкоголи способомъ только что описаннымъ, а сѣрнокислыя соединенія этилена и пропилена — простою перегонкою съ водою; напримѣръ:

Этилосѣрная кислота (сложный кислый этильный эфиръ кислоты сѣрной).



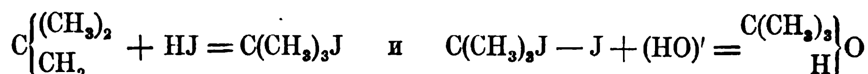
$$\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

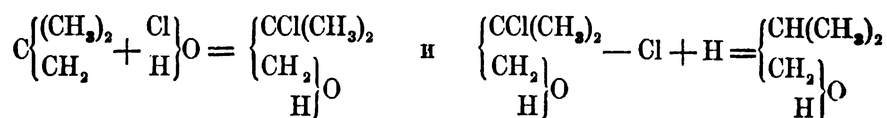
Хлоргидрины, образующіеся присоединеніемъ къ углеводородамъ пая хлора и водянаго остатка (т. е. элементовъ хлорноватистой кислоты $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$), превращаются въ спирты замѣщеніемъ хлора водородомъ въ моментъ выдѣленія. Натура происходящаго алкоголя стоитъ въ зависимости, какъ уже сказано выше, отъ натуры углеводорода и способа превращенія. Такъ, первымъ способомъ, изъ амилена, приготовленнаго дѣйствіемъ хлористаго цинка на обыкновенный амильный алкоголь (полученный броженіемъ), происходитъ вторичный псейдоамильный алкоголь, изомерный съ (первичнымъ) амильнымъ алкоголемъ броженія и названный амиленгидратомъ (Wurtz).

Подобнымъ же образомъ, при посредствѣ сѣрной кислоты, изъ этилена образуется нормальный (единственно возможный, см. выше)

этильный алкоголь, изъ пропилена—(вторичный) псейдопропильный алкоголь (Berthelot).

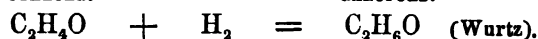
Бутиленъ, получаемый изъ эритрита, даетъ, путемъ присоединенія іодоводорода и дальнѣйшихъ превращеній, вторичный бутильный алкоголь (бутиленгидратъ) (De Luynes), между тѣмъ какъ бутиленъ строенія $C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases}$, при тѣхъ же превращеніяхъ, даетъ третичный псейдобутильный алкоголь. При присоединеніи же къ послѣднему бутилену хлорноватистой кислоты и возстановленіи полученнаго хлоргидрина, образуется первичный изобутильный алкоголь или псейдопропилкарбинолъ (Бутлеровъ):





Превращеніемъ, обратнымъ окисленію первичныхъ алкоголей въ альдегиды и вторичныхъ псейдоалкоголей въ кетоны, образуются алкоголи изъ этихъ веществъ присоединеніемъ водорода въ состояніи выдѣленія, при дѣйствіи амальгамы натрія и воды (Wurtz), или цинка съ аммiакомъ (Lorin). Тою же реакціей могутъ они образоваться изъ изомерныхъ съ альдегидами окисей нѣкоторыхъ углеводородовъ C_nH_{2n}, а также, судя по образованію пропильныхъ алкоголей, — изъ непредѣльныхъ альдегидовъ и алкоголей:

Уксусный альдегидъ или его изомеръ — окись этилена.   **Этильный алкоголь.**

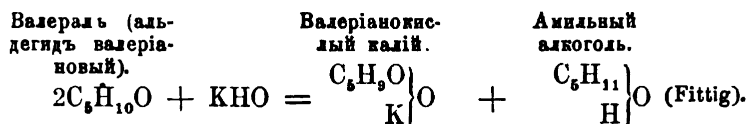


Ацетонъ.   **Псейдопропильный алкоголь.**

Непредѣльный альдегидъ акролеинъ.

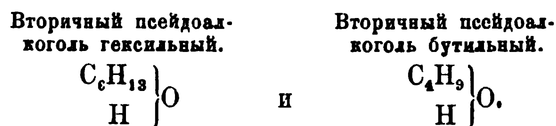
Послѣдняя реакція можетъ совершаться также и при употребленіи олова и соляной кислоты.

Особаго рода процессъ возстановленія можетъ имѣть мѣсто при дѣйствіи ѣдкой щелочи на альдегидъ; одна частица альдегида превращается тогда въ соль соотвѣтствующей кислоты, а другая возстановляется въ алкоголь на счетъ составныхъ частей щелочи:



$$2C_5H_{10}O + KHO = \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O \text{ (Fittig).}$$

Далѣе, превращеніе многоатомныхъ предѣльныхъ алкоголей въ одно-іодистыя производныя углеводородовъ предѣльныхъ (іодистоводородною кислотою, см. § 119) также даетъ возможность переходить отъ алкоголей многоатомныхъ къ одноатомнымъ; изъ шести-атомнаго алкоголя маннита $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$ и четырехатомнаго эритрита $\left.\begin{matrix}C_4H_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$, получены этимъ способомъ псейдоалкоголи съ тѣмъ же количествомъ паевъ угля:



$$\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Такимъ же образомъ, отъ трехатомнаго алкоголя глицерина $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ можно перейти къ псейдопропильному алкоголю, а отъ этилен-гликола къ этильному алкоголю.

Возможно также [1]) чистыми реакціями перейти отъ болѣе про-

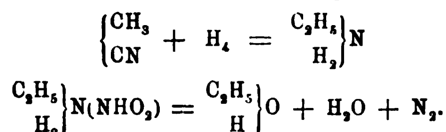
[1]) То, что въ русскомъ изданіи 1864 — 66 г. на этомъ мѣстѣ изложено въ текстѣ, а теперь должно замѣниться описаніемъ вновь открытыхъ фактовъ, можетъ быть приведено здѣсь, какъ примѣчаніе:

«Кромѣ того, замѣщая водородъ, сначала галоидомъ, потомъ, при дѣйствіи, напр., цинкметила $(CH_3)_2Zn$ или цинкэтила $(C_2H_5)_2Zn$ — алкогольнымъ радикаломъ, можно, вѣроятно, синтетически образовать радикалы высшихъ алкоголей и псейдоалкоголей. Продуктъ, полученный такимъ образомъ изъ охлореннаго этильнаго эфира $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$, чрезъ замѣщеніе хлора этиломъ

стыхъ алкоголей къ болѣе сложнымъ. Сюда относится прямая замѣна галоида, въ галоидопроизводномъ алкоголя, алкогольными радикалами — именно дѣйствіемъ цинкорганическихъ соединеній послѣднихъ. Такъ получаются, двойнымъ разложеніемъ іодгидрина $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}O$ (іодированнаго этиловаго алкоголя) съ цинкмэтиломъ или цинкэтиломъ, алкоголи $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$, изъ которыхъ первый представляется вторичнымъ псейдопропильнымъ, а второй вторичнымъ псейдобутильнымъ алкоголемъ (Осокинъ и Бутлеровъ). Точно также при дѣйствіи цинкэтила на охлоренное производное этильнаго эфира $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ замѣщается или одинъ пай, или оба пая хлора этиломъ; при дальнѣйшемъ превращеніи (дѣйствіемъ HJ, причемъ въ образующемся, при первой стадіи замѣщенія, хлоропродуктѣ происходитъ замѣна хлора водородомъ) получаются сперва іодангидриды C_4H_9J и $C_6H_{13}J$, а изъ нихъ уже алкоголи: $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$ (Lieben). *)

(Lieben и Bauer), представляетъ, вѣроятно, эфиръ одного изъ бутильныхъ алкоголей, а чрезъ такое же замѣщеніе въ такъ называемомъ двуохлоренномъ эфирѣ $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$ получится, быть можетъ, эфиръ одного изъ псейдогексильныхъ алкоголей». (Примѣчаніе автора къ нѣмецкому изданію).

*) Предѣльные одноатомные алкоголи, какъ оказалось, можно также приготовлять изъ непосредственно предшествующихъ имъ гомологовъ, переводя сперва алкоголь въ ціанангидридъ $\left.\begin{matrix}R\\CN\end{matrix}\right\}$ (нитрилъ), возстановляя послѣдній въ аминъ дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія и (ср. § 252) нагрѣвая подкисленный водный растворъ азотистокислой соли амина (получаемой двойнымъ разложеніемъ хлористоводородной соли амина съ азотистокислымъ серебромъ). При этомъ происходитъ распаденіе соли главнымъ образомъ на алкоголь, воду и азотъ. Переходъ отъ мэтильнаго алкоголя къ этильному происходитъ этимъ путемъ въ видѣ слѣдующихъ главныхъ реакцій:

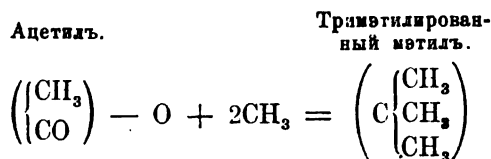


$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + H_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N(NHO_2) = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O + N_2.$$

Изъ этильнаго алкоголя (т. е. изъ пропіонитрила) образуется не первичный пропильный, какъ слѣдовало-бы ожидать, а получается, страннымъ образомъ, вторичный пропильный алкоголь (Linnemann и Siersch). Также можно

Между различными псейдоалкоголями, еще не достаточно изслѣдованными, чтобы судить о ихъ химическомъ строеніи, быть можетъ, находятся и алкоголи третичные [1]; но дѣйствительно-третичные алкоголи получаются особой синтетической реакціей, а именно: третичный псейдобутильный алкоголь (триметилированный мэтильный алкоголь, триметилкарбинолъ), происходитъ при осторожномъ прибавленіи хлористаго ацетила (хлорангидрида уксусной кислоты) къ сильно охлажденному цинкмэтилу (Бутлеровъ). Радикалъ этого алкоголя $C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ образуется здѣсь замѣщеніемъ пая кислорода въ ацетилѣ $(C_2H_3O)'$ — радикалѣ уксусной кислоты—эквивалентнымъ количествомъ мэтила—$2CH_3$:



$$\left(\begin{cases}CH_3\\CO\end{cases}\right) - O + 2CH_3 = \left(C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}\right)$$

Смѣсь эта сначала постепенно переходитъ въ особое сложное, кристаллическое соединеніе [2]), изъ котораго, при дѣйствіи воды, выдѣляется третичный бутильный псейдоалкоголь. Заставляя дѣйствовать хлорангидриды различныхъ кислотъ, гомологичныхъ съ уксусной, или употребляя цинкэтилъ $(C_2H_5)_2Zn$, вмѣсто цинкмэтила, и т. п., можно получать такими же реакціями другіе болѣе сложные третичные алкоголи.

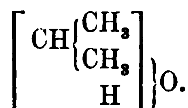
ждать, что соотвѣтствующіе алкоголи получатся прямымъ возстановленіемъ ангидридовъ предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ (Linnemann).

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

[1]) Бутиленъ, образующійся при пропусканіи паровъ обыкновеннаго амильнаго алкоголя черезъ раскаленныя трубки, имѣетъ строеніе $C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases}$ (Бутлеровъ) и можетъ, какъ выше указано, превращаться въ триметилкарбинолъ.

[2]) Соединеніе это содержитъ элементы 2 частицъ цинкмэтила и 1 частицы хлористаго ацетила. Подобное кристаллическое соединеніе получается также при дѣйствіи хлористаго пропіонила на цинкмэтилъ (Поповъ). При смѣшеніи другихъ, употреблявшихся до сихъ поръ, галоидангидридовъ кислотъ съ цинкмэтиломъ или цинкэтиломъ, получаются тягучія массы, которыя не кристаллизуются, но при дѣйствіи воды даютъ третичные алкоголи.

Самое образованіе вторичныхъ алкоголей изъ кетоновъ, и третичныхъ алкоголей способомъ только что описаннымъ, даетъ возможность судить о химическомъ строеніи этихъ алкоголей. Извѣстно, что ацетонъ содержитъ дважды мэтилъ, и что ему принадлежитъ раціональная формула $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, — извѣстно также, что въ уксусной кислотѣ содержится мэтилъ, и что ея строеніе выражается раціональной формулой $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ \end{matrix}\right.\!\!\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O$. Переходъ ацетона въ псейдопропильный алкоголь совершается замѣщеніемъ кислорода водянымъ остаткомъ и паемъ водорода, которые присоединяются къ углю, а такому присоединенію подвергается, безъ сомнѣнія, тотъ пай угля, отъ котораго отдѣлился кислородъ, такъ какъ сродство двухъ другихъ паевъ угля сполна насыщено, и потому ясно, что образующійся алкоголь долженъ имѣть формулу:

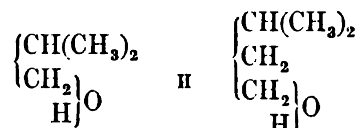


$$\left.\begin{bmatrix} CH\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \\ H \end{bmatrix}\right\}O.$$

Точно также понятно, что чрезъ замѣщеніе O посредствомъ $2(CH_3)$ въ уксусной кислотѣ, уже содержащей мэтилъ (CH_3), долженъ образоваться радикалъ, заключающій въ своемъ составѣ трижды группу (CH_3) и имѣющій химическое строеніе $[C(CH_3)_3]'$. Допущеніе этой формулы, а также и другихъ аналогичныхъ, кромѣ того, вполнѣ подтверждается содержаніемъ третичныхъ алкоголей при окисленіи.

133. Въ описанныхъ случаяхъ образованія алкоголей одноатомныхъ предѣльныхъ, шагъ за шагомъ можно слѣдить за превращеніемъ, продуктомъ котораго является алкоголь. Но, кромѣ этихъ раціональныхъ, если можно такъ выразиться, случаевъ, существуютъ и другіе способы полученія алкоголей, менѣе интересные въ научномъ, но часто весьма важные въ практическомъ отношеніи. Такъ, мэтильный алкоголь является, подъ названіемъ древеснаго спирта, постояннымъ продуктомъ сухой перегонки дерева, и въ практикѣ получается только этимъ способомъ; энантильный или гептильный алкоголь (или, быть можетъ, псейдоалкоголь) приготовленъ нагрѣваніемъ клещевиннаго (рициноваго) масла съ ѣдкимъ кали; обыкновенный и обильный источникъ по-

лученія этильнаго алкоголя представляетъ спиртовое броженіе— особое сложное превращеніе (см. ниже § 155), претерпѣваемое растворами нѣкоторыхъ высшихъ алкогольныхъ (сахаристыхъ) веществъ, подъ вліяніемъ жизненнаго процесса низшихъ растеній (фермента или дрожжей). Вмѣстѣ съ этильнымъ алкоголемъ, при спиртовомъ броженіи, образуются, хотя въ несравненно меньшемъ количествѣ, алкоголь нормальный пропильный и алкоголи бутильный, амильный, капроильный или гексильный, а, по нѣкоторымъ указаніямъ, также и гептильный. Эти алкоголи броженія, повидимому почти всегда принадлежатъ къ ряду первичныхъ, но врядъ-ли нормальныхъ; по крайней мѣрѣ, бутильный и амильный алкоголи броженія отвѣчаютъ слѣдующимъ формуламъ (Erlenmeyer):



Вмѣстѣ съ обыкновеннымъ бутильнымъ алкоголемъ броженія иногда, повидимому, является и триметилкарбинолъ (третичный псейдобутильный алкоголь) (Бутлеровъ).

Въ разныхъ растительныхъ и животныхъ продуктахъ не рѣдко находятся, въ готовомъ состояніи, радикалы тѣхъ или другихъ алкоголей, удерживаемые въ частицѣ посредствомъ кислорода (въ сложно-эфирныхъ веществахъ) или азота (въ аминахъ и амидахъ), и легко выдѣляющіеся, въ видѣ алкоголя, простыми превращеніями. Летучее масло гольтеріи (Gaultheria procumbens) представляетъ, напр., мэтильный эфиръ салициловой кислоты, спермацетъ заключаетъ цетиловый эфиръ (цетилъ=$(C_{16}H_{33})'$) пальмитиновой кислоты, въ такъ называемомъ китайскомъ воскѣ (растительнаго происхожденія) содержится цериловый эфиръ (церилъ=$(C_{27}H_{55})'$) церотиновой кислоты, а въ пчелиномъ воскѣ— мирициловый эфиръ (мирицилъ, самый сложный изъ радикаловъ предѣльныхъ алкоголей=$(C_{30}H_{61})'$) кислоты пальмитиновой, далѣе, напр., креатинъ и креатининъ, встрѣчающіеся въ мускулахъ, мочѣ и проч., кофеинъ или теинъ, находящіеся въ чаѣ и кофе, содержатъ радикалъ мэтилъ, соединенный, посредствомъ азота, съ другими группами и т. п.

Физическія свойства одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей. 134. Наружный видъ и, вообще, физическія свойства алкоголей нор-

мальныхъ (или, по крайней мѣрѣ, тѣхъ, которые считаются гомологами нормальнаго этильнаго алкоголя, но изъ которыхъ иные представляютъ, быть можетъ, первичные изо-алкоголи) измѣняются правильно и постепенно съ возвышеніемъ вѣса частицы. Низшіе алкоголи представляютъ безцвѣтныя легко-подвижныя жидкости, средніе имѣютъ болѣе или менѣе маслообразную консистенцію, а высшіе (цетильный, церильный, мирицильный алкоголи) являются въ видѣ бѣлыхъ кристалличныхъ веществъ, жирныхъ на ощупь и довольно легко плавящихся въ маслообразныя жидкости. Температура кипѣнія одноатомныхъ предѣльныхъ нормальныхъ алкоголей возвышается приблизительно на 19° съ усложненіемъ состава на CH_2, и такое возвышеніе дѣлаетъ наиболѣе сложные изъ нихъ не способными перегоняться сполна подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ: церильный и мирицильный алкоголи при нагрѣваніи улетучиваются только отчасти, частью же распадаются на воду и углеводороды (церотенъ $C_{27}H_{54}$, меленъ $C_{30}H_{60}$, см. § 109).

Вторичные и третичные алкоголи еще не достаточно извѣстны, чтобы можно было говорить о правильности отношеній их физическихъ свойствъ вообще, но, по даннымъ теперь извѣстнымъ, надобно думать, что точка кипѣнія вторичныхъ и третичныхъ алкоголей лежитъ обыкновенно, и иногда значительно, ниже точки кипѣнія первичныхъ алкоголей съ тѣмъ же количествомъ угля въ частицѣ; вторичные псейдопропильный, псейдобутильный и амильный алкоголи обладаютъ температурой кипѣнія низшей, чѣмъ соотвѣтствующіе первичные алкоголи, а точка кипѣнія третичнаго бутильнаго алкоголя даже почти таже самая, что и вторичнаго псейдопропильнаго.

Также правильно, повидимому, увеличивается, для большинства алкоголей, удѣльный объемъ (ср. § 86), а у твердыхъ алкоголей возвышается и температура плавленія [1]). Низшіе алкоголи смѣшиваются съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, средніе растворимы въ ней до извѣстной только степени, и при томъ—тѣмъ менѣе, чѣмъ выше вѣсъ ихъ частицы, а высшіе алкоголи не растворимы вовсе въ водѣ, но растворимы въ низшихъ алкоголяхъ. Растворимые въ водѣ алкоголи обладаютъ жгучимъ вкусомъ. Запахъ

[1]) Простѣйшіе алкоголи, вообще, или вовсе не могутъ быть переведены охлажденіемъ въ твердое состояніе, или же съ большимъ трудомъ. Замѣчательное исключеніе представляетъ триметилкарбинолъ, кристаллизующійся въ чистомъ состояніи выше при +20°.

низшихъ алкоголей, сходный у стоящихъ рядомъ членовъ гомологичнаго ряда, измѣняется однако же такъ, что при сравненіи достаточно отдаленныхъ другъ отъ друга гомологовъ, является мало сходнымъ. Какъ на представителя запаха низшихъ алкоголей можно указать на алкоголь винный или этильный [1]) (алкоголь—собственно такъ называемый); этотъ спиртовой запахъ у низшаго мэтильнаго является нѣсколько болѣе проницательнымъ, а идя выше въ гомологичномъ рядѣ, запахъ измѣняется, приближаясь болѣе и болѣе къ своеобразному, хотя также спиртовому, вызывающему кашель запаху амильнаго алкоголя. Наконецъ, высшіе алкоголи являются веществами не пахучими [2]). Низшіе алкоголи горючи прямо, а высшіе—при помощи свѣтильни; голубое пламя первыхъ почти не свѣтитъ, но чѣмъ выше вѣсъ частицы алкоголя, а, слѣдовательно, чѣмъ значительнѣе въ немъ относительное количество углерода, тѣмъ свѣтящѣе пламя, которое онъ даетъ при горѣніи. Жидкіе алкоголи служатъ хорошимъ растворяющимъ средствомъ для множества органическихъ веществъ, богатыхъ углемъ и не растворимыхъ, или мало растворимыхъ въ водѣ; со многими веществами они могутъ вступать въ соединеніе того рода, какой представляетъ кристаллизаціонная вода, и такимъ образомъ, подобно этой водѣ, являются иногда условливающими кристаллизацію. Не растворяются въ алкоголяхъ большая часть кислородныхъ солей.

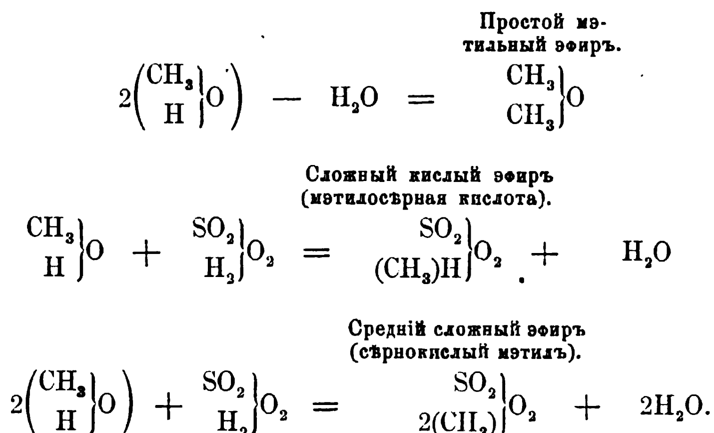
Важнѣйшіе одноатомные предѣльные алкоголи. 135. Одноатомные алкоголи представляютъ между углеродистыми веществами одну изъ наиболѣе изслѣдованныхъ и важныхъ группъ, а отъ названій ихъ произведены имена множества другихъ соединеній, съ которыми они связаны своими превращеніями (становятся въ одинъ генетическій рядъ, см. § 71). Болѣе подробное знакомство съ каждымъ изъ алкоголей въ отдѣльности становится, поэтому, особенно интереснымъ.

Мэтильный алкоголь или древесный спиртъ CH_4O имѣетъ удѣльный вѣсъ при 0° = 0,8142, кипитъ при 60° — 66,5°, пред-

[1]) По указанію Менделѣева, запахъ виннаго алкоголя, при послѣдовательныхъ очисткахъ, становится все слабѣе и слабѣе, такъ что можно думать, что совершенно чистый алкоголь вовсе лишенъ запаха.

[2]) Запахъ у всѣхъ до сихъ поръ извѣстныхъ предѣльныхъ третичныхъ алкоголей весьма сходный: спиртовой и въ то же время напоминающій запахъ камфоры.

ставляя ту особенность, что температура кипѣнія обнаруживаетъ здѣсь большую зависимость отъ разныхъ побочныхъ условій — натуры сосуда, его формы и т. п. Кипѣніе древеснаго спирта отличается неровностью: оно порывисто и сопровождается толчками. При смѣшеніи мэтильнаго алкоголя съ водою происходитъ уменьшеніе объема. Съ баритомъ, хлористымъ кальціемъ этотъ алкоголь образуетъ кристаллическія соединенія, являясь кристаллизаціоннымъ алкоголемъ.—Калій и натрій дѣйствуютъ на мэтильный алкоголь легко и производятъ кристаллическіе алкоголяты, замѣщая водный водородъ; вообще, мэтильный алкоголь легко подвергается превращеніямъ, въ томъ числѣ и окисленію въ муравейную кислоту, которое легко совершается подъ вліяніемъ всѣхъ окисляющихъ реагентовъ и, даже, свободнаго кислорода, въ присутствіи губчатой платины. — Сѣрная кислота, смотря по ея количеству и температурѣ, или отнимаетъ воду у мэтильнаго алкоголя и образуетъ эфиръ (простой) мэтильный, или даетъ съ нимъ сложные эфиры:



Простой мэтильный эфиръ.

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O\Big) - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}O$$

Сложный кислый эфиръ (мэтилосѣрная кислота).

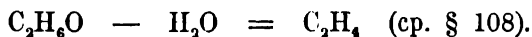
$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 = \begin{matrix}SO_2\\(CH_3)H\end{matrix}\Big\}O_2 + H_2O$$

Среднiй сложный эфиръ (сѣрнокислый мэтилъ).

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 = \begin{matrix}SO_2\\2(CH_3)\end{matrix}\Big\}O_2 + 2H_2O.$$

Этильный (винный) алкоголь C_2H_6O имѣетъ удѣльный вѣсъ при $0^\circ = 0{,}8095$, кипитъ при $78{,}4^\circ$ подъ нормальнымъ давленіемъ въ 760m.m.—При самомъ сильномъ охлажденіи (около — 100°) густѣетъ, но не застываетъ. Смѣшеніе его съ водою развиваетъ теплоту и сопровождается сжатіемъ, maximum котораго приблизительно отвѣчаетъ пропорціи $C_2H_6O + 3H_2O$. Подобно мэтильному алкоголю, винный алкоголь можетъ нерѣдко являться кристаллизаціоннымъ алкоголемъ. Онъ также легко подвергается превращеніямъ вообще и, между прочимъ, окисленію въ уксус-

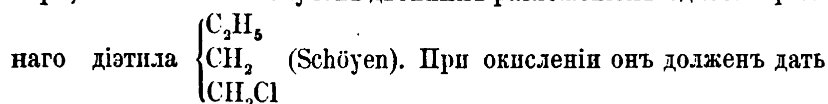
ный альдегидъ (альдегидъ собственно) и уксусную кислоту. Окисленіе его кислородомъ воздуха происходитъ особенно легко при содѣйствіи низшихъ растительныхъ организмовъ, развивающихся на поверхности жидкости, если она содержитъ примѣсь азотистыхъ и фосфорнокислыхъ соединеній, необходимыхъ для ихъ питанія (Pasteur). Такое превращеніе составляетъ, такъ называемое, уксусное броженіе. При дѣйствіи азотной кислоты, изъ этильнаго алкоголя могутъ образоваться, медленнымъ окисленіемъ, гліоксалъ (вещество, могущее считаться альдегидомъ двуосновной щавелевой кислоты), гликоловая, гліоксиловая и щавелевая кислоты.—Хлоръ, отнимая водородъ и охлоряя, даетъ съ этильнымъ алкоголемъ, кромѣ другихъ побочныхъ продуктовъ, трехохлоренный альдегидъ или хлоралъ C_2HCl_3O.—Сѣрная кислота дѣйствуетъ также, какъ на мэтильный алкоголь, и, кромѣ того, можетъ еще давать этиленъ:



$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4 \quad (\text{ср. § } 108).$$

Нормальный пропильный алкоголь C_3H_8O полученъ какъ продуктъ броженія; онъ кипитъ около 96°, растворяется въ водѣ, но не во всѣхъ пропорціяхъ (Chancel). — Псейдопропильный (вторичный) алкоголь получается, какъ сказано выше, изъ пропилена, глицерина и ацетона. Псейдопропильный алкоголь кипитъ около 85° (Friedel), смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, и обладаетъ способностью растворяться въ водномъ растворѣ хлористаго кальція менѣе, при нагрѣваніи и—болѣе, при обыкновенной температурѣ.

Нормальный бутильный алкоголь, повидимому, до сихъ поръ, только и былъ полученъ двойнымъ разложеніемъ одноохлореннаго діэтила



$\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases}$ (Schöyen). При окисленіи онъ долженъ дать обыкновенную бутириновую кислоту броженія. Прочія его свойства почти совсѣмъ не извѣстны.

Встрѣчающійся въ продуктахъ броженія (Wurtz) бутильный алкоголь по Erlenmeyer'у долженъ быть первичнымъ изобутильнымъ алкоголемъ (псейдопропилкарбиноломъ). Онъ же образуется изъ хлоргидрина, полученнаго присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ бутилену $C\begin{cases}(CH_3)_2 \\ CH_2\end{cases}$ (см. § 132). Температура кипѣнія его 107°—109°; удѣльный вѣсъ при 18,5° равенъ 0,8032. Для

растворенія его требуется $10^1/_2$ частей воды при 18°. Окисленіемъ даетъ изобутириновый альдегидъ $C_4H_8O = \begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ CHO \end{cases}$ и изобутириновую кислоту $C_4H_8O_2 = \begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$ (Бутлеровъ).

Вторичный псейдобутильный алкоголь, (бутиленгидратъ, мэтилэтилкарбинолъ), кипящій около 97°, получается изъ іодистаго соединенія C_4H_9J, приготовляемаго дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на эритритъ $\left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ (De Luynes), и синтетически изъ іодгидрина этиленгликола и цинкэтила (Осокинъ и Бутлеровъ), или изъ охлореннаго этильнаго эфира и цинкэтила (Lieben). Этотъ псейдобутильный алкоголь и его производныя, подобно третичному бутильному, отличаются способностью легко образовать бутиленъ. Этотъ бутиленъ, образующійся изъ вторичнаго бутильнаго алкоголя, представляетъ ту разновидность, которая присоединеніемъ HJ и дальнѣйшими превращеніями переводится опять во вторичный бутильный алкоголь.—Третичный бутильный псейдоалкоголь (триметилкарбинолъ), о приготовленіи котораго говорено было выше, имѣетъ особый спиртовой и вмѣстѣ камфарный запахъ. Онъ представляетъ густоватую маслянистую жидкость и отличается замѣчательною способностью застывать, если онъ совершенно безводенъ, въ кристаллы, уже при температурѣ отъ + 20° до 25°, а въ смѣси съ весьма малымъ количествомъ воды, остается жидкимъ даже при 0°. Кипитъ около 82°. Упорно удерживаетъ воду, такъ что чрезвычайно трудно отдѣлить ея послѣдніе слѣды. Склонность выдѣлять отвѣчающую ему разновидность бутилена, $C\begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{cases}$ весьма значительна. При окисленіи триметилкарбинолъ даетъ кислоты уксусную и пропіоновую.

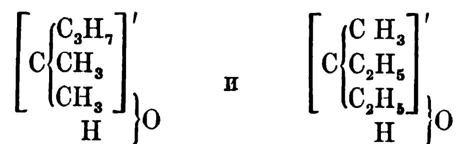
136. Обыкновенный амильный алкоголь $C_5H_{12}O = \begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ CH_2 \\ \left.\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$ (Erlenmeyer) представляетъ главную составную часть сивушнаго (преимущественно картофельнаго) масла. Къ нему относится то интересное наблюденіе (Pasteur), что существуютъ двѣ его разновидности, изъ коихъ одна вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво,

а другая не дѣйствуетъ на поляризованный лучъ; смѣсь этихъ обоихъ оптически-различныхъ видоизмѣненій и находится въ обыкновенномъ амильномъ спиртѣ. Отличаются ли эти видоизмѣненія одно отъ другаго своимъ химическимъ строеніемъ, или представляютъ случай чисто физической изомеріи — вопросъ еще не рѣшенный. Между двумя оптически-различными амильными алкоголями существуютъ, впрочемъ, и тонкія химическія различія; такъ, напримѣръ, амилосѣрнокислый барій $\left.\begin{matrix}2SO_2 \\ 2(C_5H_{11})Ba''\end{matrix}\right\}O_4$, полученный изъ оптически-недѣятельнаго алкоголя, гораздо растворимѣе, нежели приготовленный изъ алкоголя, вращающаго плоскость поляризаціи. Это оптическое различіе двухъ амильныхъ алкоголей сохраняется и во многихъ изъ ихъ производныхъ.—Амильный алкоголь кипитъ около 132°, окисляющими реакціями превращается въ валеральдегидъ и въ кислоту валеріановую. Съ хлористымъ цинкомъ, теряя воду, образуетъ амиленъ C_5H_{10}, его полимеры — діамиленъ $C_{10}H_{20}$, тріамиленъ $C_{15}H_{30}$ и различные другіе углеводороды непредѣльные C_nH_{2n} и предѣльные C_nH_{2n+2} (Wurtz).—Изъ числа вторичныхъ амильныхъ псейдоалкоголей извѣстенъ пока еще только одинъ— такъ называемый гидратъ амилена, получающійся изъ тѣла $C_5H_{11}J$ (іодгидрата амилена), приготовленнаго прямымъ соединеніемъ амилена съ іодистоводородной кислотой (Wurtz). Изъ іодистаго соединенія алкоголь этотъ получается дѣйствіемъ влажной окиси серебра. Быть можетъ, это одинъ изъ вторичныхъ алкоголей и даже, судя по продуктамъ, чуть ли не мэтило-пропилированный—(Kolbe) или мэтило-псейдопропилированный мэтильный алкоголь (Марковниковъ). При окисленіи амиленгидрата, не получается валерала и валеріановой кислоты, но образуется, какъ главный продуктъ, особый кетонъ, $C_5H_{10}O = \left\{\begin{matrix}C_3H_7 \\ CO \\ CH_3\end{matrix}\right.$ (Kolbe). Гидратъ амилена обладаетъ особымъ запахомъ, отличнымъ отъ запаха амильнаго алкоголя, и кипитъ при температурѣ сравнительно низкой—около 108°. При большинствѣ реакцій, онъ, подобно вторичному и третичному псейдобутильнымъ алкоголямъ, обнаруживаетъ склонность выдѣлять амиленъ; но, при дѣйствіи сѣрной кислоты, даетъ преимущественно, теряя воду, продукты усложненія амилена—діамиленъ, тріамиленъ.—Третичный амильный алкоголь (этилдимэтилкарбинолъ) получается дѣйствіемъ хло-

ристаго пропіонила на цинкмэтилъ. Онъ кипитъ около 100° и по своимъ свойствамъ весьма сходенъ съ триметилкарбиноломъ, но остается еще жидкимъ даже около—18° (Поповъ).

Гексильный или капроильный нормальный (или, по крайней мѣрѣ, первичный) алкоголь $C_6H_{14}O$, получаемый изъ продуктовъ броженія и превращающійся окисленіемъ въ капроновую кислоту; кипитъ около 150°. Та же температура кипѣнія принадлежитъ алкоголю, получаемому изъ водородистаго гексила C_6H_{14}, находящагося въ американской нефти, но продукты окисленія послѣдняго неизвѣстны, и, вообще, данныхъ для сужденія о его химическомъ строеніи еще нѣтъ. Одинъ изъ вторичныхъ псейдогексильныхъ алкоголей получается изъ іодистаго псейдогексила $C_6H_{13}J$, приготовленнаго [1]) дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на маннитъ (Erlenmeyer и Wanklyn, ср. § 119) также, какъ амиленгидратъ приготовляется изъ іодгидрата амилена. Кипитъ ниже нормальнаго алкоголя, а именно около 136°. Подобно многимъ другимъ псейдоалкоголямъ, онъ обнаруживаетъ склонность выдѣлять гексиленъ C_6H_{12}, или продукты его осложненія, а окисленіемъ превращается въ кетонъ $C_6H_{12}O$. Болѣе сильное окисленіе производитъ здѣсь бутириновую (или, быть можетъ изобутириновую) и уксусную кислоты, такъ что, сравнивая это окисленіе съ общимъ ходомъ окисленія кетоновъ, можно думать, что упомянутый кетонъ — одинъ изъ мэтилбутильныхъ $\begin{cases} C_4H_9 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$ и что описываемый псейдогексильный алкоголь есть мэтилбутилкарбинолъ. Группа C_4H_9 является здѣсь радикаломъ или нормальнаго бутильнаго алкоголя или псейдопропилкарбинола.

Два третичныхъ гексильныхъ псейдоалкоголя диметил-пропил-карбинолъ и діэтил-мэтил-карбинолъ:



$$\left.\begin{matrix}\left[C\begin{cases} C_3H_7 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}\right]' \\ H\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}\left[C\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}\right]' \\ H\end{matrix}\right\}O$$

происходятъ: первый — дѣйствіемъ хлористаго бутирила (хлорангидрида бутириновой кислоты) C_4H_7OCl на цинкмэтилъ, второй—

---

[1]) Повидимому, тотъ же самый продуктъ и тѣмъ же способомъ происходитъ изъ изомернаго съ маннитомъ дульцита или мелампирита (см. § 153).

дѣйствіемъ хлористаго ацетила на цинкэтилъ. Первый алкоголь кипитъ около 115°, второй — около 120°. Оба они наружностью и запахомъ весьма сходны съ третичнымъ бутильнымъ алкоголемъ (триметилкарбиноломъ), но не переходятъ въ кристаллическое состояніе даже и при—20°. Мэтилдіэтилкарбинолъ при окисленіи даетъ только уксусную кислоту, между тѣмъ какъ диметил-пропилкарбинолъ, подобно своему простѣйшему аналогу — триметилкарбинолу — даетъ кислоты уксусную и пропіоновую (Бутлеровъ).

Дальнѣйшіе, высшіе гомологи этого ряда, вообще, мало изслѣдованы. Между веществами, которыя по эмпирическому составу могли бы сюда принадлежать, встрѣчаются, вѣроятно, псейдоалкоголи. Такимъ образомъ, алкоголь $C_8H_{18}O$ (каприльный или октильный), получаемый нагрѣваніемъ рициноленновой кислоты (см. § 181) съ ѣдкимъ кали, представляетъ, вѣроятно, одинъ изъ вторичныхъ алкоголей этой сложности. Одинъ изъ третичныхъ гептильныхъ алкоголей, тріэтилкарбинолъ, повидимому, образуется при дѣйствіи хлористаго пропіонила на цинкэтилъ (Поповъ); третичный октильный алкоголь, — діэтил-пропил-карбинолъ, получается реакціей хлористаго бутирила съ цинкэтиломъ (Бутлеровъ). Алкогольное тѣло $C_{10}H_{22}O$, происходящее (Бородинъ), вмѣстѣ съ другими продуктами, дѣйствіемъ металлическаго натрія на валеріановый альдегидъ (валералъ), будетъ, кажется, однимъ изъ псейдоалкоголей каприновыхъ или децильныхъ.

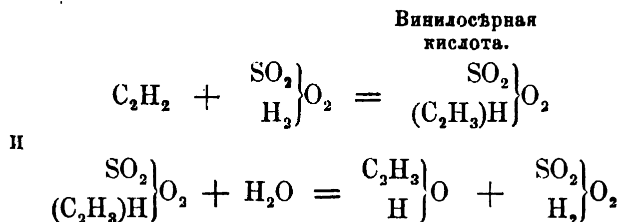
Между наиболѣе сложными предѣльными алкоголями, изслѣдованы болѣе другихъ алкоголь цетильный $C_{16}H_{34}O$, называющійся также эталомъ, и два самые высшіе гомологи — алкоголи церильный $C_{27}H_{56}O$ и мирицильный $C_{30}H_{62}O$. Всѣ три тѣла эти представляютъ, если не нормальные, то, по крайней мѣрѣ, первичные алкоголи; всѣ они окисленіемъ переводятся въ соотвѣтствующія кислоты: цетиловый алкоголь—въ пальмитиновую кислоту, цериловый — въ церотиновую, а мирициловый — въ мелиссиновую кислоту. Окисленіе совершается здѣсь, однако же, не такъ легко, какъ окисленіе болѣе простыхъ алкоголей, оно достигается всего лучше нагрѣваніемъ съ ѣдкими щелочами (обыкновенно со смѣсью ѣдкихъ кали или натра и извести), причемъ отдѣляется свободный водородъ:

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\K\end{matrix}\right\}O + 2H_2.$$

Непредѣльные одноатомные алкоголи типовъ C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2}.

137. Между непредѣльными одноатомными алкоголями и тѣми, которые только что описаны, существуетъ то же отношеніе, какъ между непредѣльными и предѣльными углеводородами. Непредѣльность и здѣсь не исключаетъ возможности двойныхъ разложеній, характеристичныхъ для алкоголей, но она еще условливаетъ способность къ прямому соединенію. Эта послѣдняя проявляется, однако, также, какъ и въ углеводородахъ различной непредѣльности, не всегда одинаково рѣзко. Вообще, алкоголи непредѣльные, въ этомъ отношеніи, являются аналогичными съ тѣми углеводородами, изъ которыхъ они могутъ считаться происшедшими, чрезъ замѣщеніе H посредствомъ $(HO)'$. Есть основаніе, слѣдовательно, въ алкоголяхъ значительной непредѣльности, также какъ и въ соотвѣтствующихъ углеводородахъ, считать углеродные паи соединенными между собою тѣснѣе (бо́льшимъ числомъ единицъ сродства), чѣмъ въ предѣльныхъ алкоголяхъ и углеводородахъ.

Число изслѣдованныхъ непредѣльныхъ алкоголей довольно мало, и потому нельзя еще сказать — до какой степени вообще простирается сходство ихъ съ предѣльными алкоголями, относительно способовъ образованія и превращеній; но, по крайней мѣрѣ, оно имѣетъ мѣсто для большинства случаевъ до сихъ поръ изслѣдованныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, два простѣйшіе алкоголи непредѣльнаго типа $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}\\H\end{matrix}\right\}O$ — алкоголь ацетильный или винильный $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O$ и алкоголь аллильный или акрильный $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ — образуются при реакціяхъ, подобныхъ нѣкоторымъ изъ тѣхъ, какими происходятъ предѣльные алкоголи.—Винильный алкоголь получается перегонкой съ водою винилосѣрной кислоты, которая, въ свой чередъ, подобно своему аналогу—кислотѣ этилосѣрной, происходитъ дѣйствіемъ ацетилена на сѣрную кислоту (Berthelot):



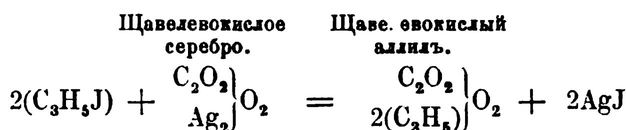
Винилосѣрная кислота.

$$C_2H_2 + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_3)H\end{matrix}\right\}O_2$$

и

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_3)H\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

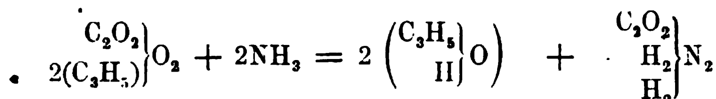
Также можетъ получаться винильный алкоголь, двойными разложеніями, изъ іодистаго винила C_2H_3J (Семеновъ). — Аллильный алкоголь получается изъ іодистаго аллила C_3H_5J (см. § 119), переходя отъ него, двойнымъ разложеніемъ, сначала къ щавелевокислому аллилу, потомъ, дѣйствуя на этотъ послѣдній сухимъ амміакомъ (Hofmann и Cahours):



$$2(C_3H_5J) + \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ 2(C_3H_5) \end{matrix}\right\} O_2 + 2AgJ$$

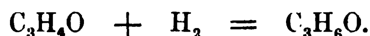
и

Оксамидъ (амидъ щавелевой кислоты.—соединеніе двуатомнаго ея радикала съ двумя амміакальными остатками).



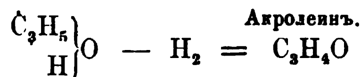
$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ 2(C_3H_5) \end{matrix}\right\} O_2 + 2NH_3 = 2\left(\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

По Linnemann'у онъ можетъ получаться также изъ своего альдегида, акролеина, дѣйствіемъ воды и амальгамы натрія:

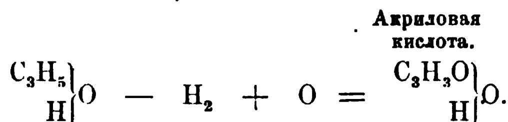


$$C_3H_4O + H_2 = C_3H_6O.$$

Винильный и аллильный алкоголи представляютъ безцвѣтныя, растворимыя въ водѣ жидкости, одаренныя острымъ запахомъ. О первомъ извѣстно только, что онъ кипитъ нѣсколько ниже 100°. Второй алкоголь кипитъ около 103° и обладаетъ способностью жадно соединяться съ бромомъ, образуя тѣло $C_3H_6Br_2O$. Также, кажется, соединяется онъ съ выдѣляющимся водородомъ. Окисленіемъ, аллильный алкоголь превращается въ соотвѣтствующіе непредѣльные альдегидъ (акролеинъ) и кислоту (акриловую) [1]:



$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O - H_2 = C_3H_4O$$



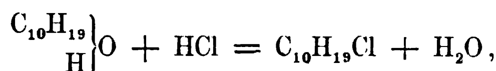
$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O - H_2 + O = \left.\begin{matrix} C_3H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

---

[1]) Поэтому приходится допустить, что аллильный алкоголь — первичный, и что сокращенная раціональная формула его: $\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ \left.\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$.

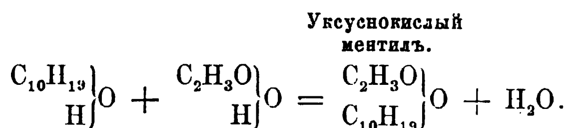
Калій и натрій замѣщаютъ въ аллильномъ алкоголѣ водородъ также, какъ въ алкоголяхъ предѣльныхъ. Сюда же относятся, повидимому: гидратъ валерилена $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\H\end{matrix}\right\}O$, полученный изъ валерилена (Reboul), и такъ называемый моногидратъ діаллила $\left.\begin{matrix}C_6H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$, образующійся при дѣйствіи влажной окиси серебра на двуіодгидратъ діаллила $C_6H_{12}J_2$ (Wurtz).

138. Къ псейдоалкоголямъ $C_nH_{2n}O$ (къ одному непредѣльному ряду съ аллильнымъ алкоголемъ) можетъ быть отнесенъ еще ментолъ или ментеновая камфора $C_{10}H_{20}O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$ — вещество, кристаллизующееся въ прозрачныхъ призмахъ, находящееся въ летучемъ маслѣ перечной мяты и, по склонности своей выдѣлять легко, при большинствѣ реакцій, ментенъ $C_{10}H_{18}$, — являющееся аналогомъ нѣкоторыхъ предѣльныхъ псейдоалкоголей. Алкогольный характеръ ментола выражается: въ образованіи, дѣйствіемъ соляной кислоты, хлористаго ментила — вещества мало способнаго къ двойнымъ разложеніямъ, но легко разлагающагося съ выдѣленіемъ ментена —



$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O + HCl = C_{10}H_{19}Cl + H_2O,$$

въ образованіи, дѣйствіемъ іодистаго и бромистаго фосфора, галоидангидридовъ $C_{10}H_{19}Br$ и $C_{10}H_{19}J$, и также въ томъ, что, при нагрѣваніи съ нѣкоторыми кислотами, ментолъ можетъ производить сложные эфиры (Oppenheim); напримѣръ:



Уксуснокислый ментилъ.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_{10}H_{19}\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

Для непредѣльнаго типа $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-3}\\H\end{matrix}\right\}O$ также встрѣчаются гидраты, аналогичные ментолу по химическому характеру, и также содержащіе C_{10}. Они относятся къ терпенамъ такъ, какъ предѣльные алкоголи къ углеводородамъ C_nH_{2n}. Сюда встанетъ борнеолъ или борнейская камфора $C_{10}H_{18}O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O$ (изъ Dryobala-

nops camphora) съ его изомерными видоизмѣненіями, которыя отличаются одно отъ другаго своимъ отношеніемъ къ поляризованному лучу свѣта и добываются изъ марены, янтаря и превращеніемъ обыкновенной лавровой камфоры $C_{10}H_{16}O$. Послѣдняя относится къ борнеолу, какъ альдегиды къ первичнымъ и кетоны къ вторичнымъ алкоголямъ, и можетъ образоваться изъ него окисленіемъ ($C_{10}H_{18}O - H_2 = C_{10}H_{16}O$), а сама даетъ борнеолъ, при дѣйствіи ѣдкаго кали также, какъ валералъ (валеріановый альдегидъ) образуетъ амильный алкоголь (см. § 132). Подобно ментолу, борнеолъ даетъ сложные эфиры съ кислотами (Berthelot), а теряя воду, производитъ терпенъ — борнеенъ. Наоборотъ, борнеенъ (изъ летучаго масла валеріаны) способенъ соединяться съ водою, при продолжительномъ дѣйствіи ѣдкаго кали, и переходить, такимъ образомъ, въ борнеолъ (Gerhardt). Съ соляной кислотой, борнеолъ подвергается двойному разложенію, аналогично ментолу, производя $C_{10}H_{17}Cl$. Одинаковымъ съ борнеоломъ эмпирическимъ составомъ обладаютъ нѣкоторыя эфирныя масла, напр., кайепутовое, коріандровое и проч., но ихъ химическая натура еще не достаточно извѣстна.

Къ непредѣльнымъ алкоголямъ $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-3}\\H\end{matrix}\right\}O$ относится, быть можетъ, также тѣло $C_{10}H_{18}O$, находящееся между продуктами дѣйствія натрія (Бородинъ) и цинкэтила (Beilstein) на валералъ.

Одноатомные ароматическіе алкоголи и фенолы. — Способы ихъ образованія. 139. Алкоголей непредѣльнаго типа $C_nH_{2n-4}O$ пока еще неизвѣстно, а про алкоголи типа $C_nH_{2n-6}O$, которые, сравнительно, довольно хорошо изслѣдованы, можно замѣтить вообще то же, что и про соотвѣтствующіе имъ ароматическіе углеводороды C_nH_{2n-6} (см. § 114): не смотря на значительную непредѣльность эмпирической формулы, алкоголи эти склонны къ замѣщеніямъ, и вообще, по содержанію своему, представляютъ близкіе аналоги предѣльныхъ алкоголей. — При описаніи углеводородовъ C_nH_{2n-6} уже было замѣчено, что для нихъ извѣстны случаи изомеріи—и легко понять, что различные изомеры C_nH_{2n-6} могутъ давать при замѣнѣ H водянымъ остаткомъ $(OH)'$ изомерные алкоголи, не аналогичные даже между собою. Дѣйствительно въ настоящее время извѣстны изомерные алкоголи состава $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-7}\\H\end{matrix}\right\}O$ двухъ рядовъ, рѣзко отличающихся другъ отъ друга. Одни изъ

нихъ (ароматическіе алкоголи) обладаютъ способностью, окисляясь, производить альдегиды и кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля, и будутъ аналоги первичныхъ предѣльныхъ алкоголей; другіе алкоголи, изомерные съ ароматическими — такъ называемые фенолы—не даютъ при окисленіи кислотъ съ прежнимъ содержаніемъ угля въ составѣ, и заслуживаютъ названіе псейдоалкоголей. Особая характеристичная черта послѣднихъ заключается еще въ томъ, что водородъ ихъ водянаго остатка, подобно водороду водянаго остатка кислотнаго (соединеннаго непосредственно съ окисленнымъ элементомъ, напр., съ группой СО), можетъ подвергаться замѣщенію металломъ, не только при дѣйствіи свободнаго щелочнаго металла, но и при дѣйствіи щелочей. Для простѣйшаго изъ до сихъ поръ извѣстныхъ членовъ ряда, именно для C_6H_6, извѣстенъ только одинъ фенолъ $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$, но для многихъ болѣе сложныхъ извѣстны два изомера—ароматическій алкоголь и фенолъ. Руководясь принятыми въ этомъ сочиненіи теоретическими понятіями, можно заранѣе предсказать, что число изомеровъ для бо́льшей части членовъ ряда можетъ также быть и болѣе двухъ [1]).

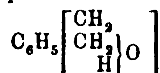
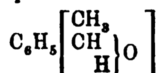
---

[1]) До сихъ поръ извѣстные ароматическіе алкоголи и фенолы представляютъ замѣщенные бензолы, въ которыхъ водородъ замѣненъ водянымъ остаткомъ; галоидопроизводныя, происходящія замѣной водянаго остатка этихъ алкоголей и феноловъ галоидомъ, могутъ быть получены также путемъ замѣны галоидомъ водорода въ углеводородахъ. Если принять для бензола формулу строенія, предложенную Kekulé, то очевидно, что отъ бензола можно произвести только одинъ фенолъ, а такъ какъ въ послѣднемъ каждый пай угля связанъ непосредственно только съ однимъ паемъ водорода, то этотъ фенолъ долженъ быть третичнымъ алкоголемъ. Для различныхъ замѣщенныхъ бензоловъ должны явиться различные случаи: если въ нихъ замѣщается водянымъ остаткомъ бензольный водородъ, то происходятъ фенолы (третичные алкоголи), и такъ какъ химическое значеніе различныхъ водородныхъ паевъ въ фенилѣ (одноатомномъ бензольномъ остаткѣ) и другихъ остаткахъ бензола различно, то мыслимо поэтому существованіе различныхъ изомерныхъ феноловъ. Если же въ замѣщенномъ бензолѣ водянымъ остаткомъ НО замѣняется водородъ замѣщающаго радикала (C_nH_{2n+1}), то должны образоваться, смотря по обстоятельствамъ, первичные, вторичные или третичные изомерные алкоголи $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-7}\\H\end{matrix}\right\}O$. Изъ толуола (мэтилбензола) происходитъ, очевидно, при такомъ замѣщеніи, только одинъ первичный алкоголь $\left.\begin{matrix}C_6H_5(CH_2)\\H\end{matrix}\right\}O$; точно также могутъ образоваться только первичные алкоголи изъ всѣхъ содержащихъ мэтилъ замѣщенныхъ бензоловъ чрезъ замѣну мэтильнаго водорода водянымъ остат-

Какъ ароматическіе алкоголи, такъ и фенолы могутъ быть получаемы способами, аналогичными нѣкоторымъ изъ тѣхъ, какіе служатъ для полученія предѣльныхъ алкоголей. Существуетъ, напр., случай образованія ихъ изъ опредѣленныхъ изомерныхъ видоизмѣненій ароматическихъ углеводородовъ, при помощи превращенія этихъ послѣднихъ въ одноохлоренныя производныя, дающія алкоголи или ихъ производныя, дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали. Отъ толуола, такимъ путемъ, можно черезъ хлористый бензилъ $C_6H_5(CH_2Cl)$ перейти къ ароматическому алкоголю бензильному или толуеновому $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$. Необходимо замѣтить, впрочемъ, что галоидныя производныя, въ которыхъ хлоръ стоитъ на мѣстѣ бензольнаго водорода, оказываются не способными къ такому превращенію: производное бензола C_6H_5Cl не даетъ этимъ путемъ фенола C_6H_6O и, какъ кажется, такое замѣщеніе водянымъ остаткомъ идетъ только съ іодированнымъ производнымъ. Совершенно особый способъ образованія нѣкоторыхъ веществъ описываемаго ряда, изъ соотвѣтствующихъ углеводородовъ, основывается на возможности превращенія (см. § 126) углеводородовъ въ амины (замѣщеніемъ одного пая водорода въ углеводородѣ остаткомъ NH_2), потомъ — въ переходѣ отъ аминовъ къ діазопроизводнымъ, заключающимъ группу $(NN)''$ — и на способности послѣднихъ, выдѣляя весь азотъ, принимать воду и превращаться въ гидраты. Такимъ путемъ, начиная съ бензола C_6H_6, можно получить фенолъ $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$. Для веществъ предѣльныхъ такая реакція не имѣетъ мѣста потому, что для нихъ не извѣстны діазопроизводныя.

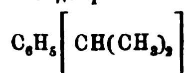
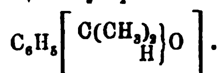
комъ; для этилированнаго бензола возможны уже два случая замѣщенія въ радикалѣ C_2H_5, и мыслимо образованіе двухъ алкоголей—первичнаго и вторичнаго:

Первичный алкоголь. Вторичный алкоголь.

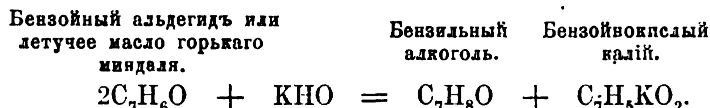



Точно также пропилированному бензолу должны отвѣчать первичные и вторичные алкоголи; для псейдопропилированнаго же бензола долженъ существовать также и третичный алкоголь, при замѣщеніи водорода въ радикалѣ (C_nH_{2n+1}) водянымъ остаткомъ, напримѣръ:

Псейдопропилфенилъ и отвѣчающій ему третичный алкоголь.

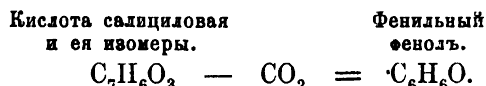



Общій способъ происхожденія ароматическихъ алкоголей—способъ, которымъ они были получены впервые (Cannizzaro)—основывается на превращеніи альдегидовъ, при нагрѣваніи съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали, въ алкоголь и кислоту; напримѣръ:



$$2C_7H_6O + KHO = C_7H_8O + C_7H_5KO_2.$$

Превращеніе это, замѣченное и для предѣльныхъ веществъ (валерала, см. § 132), и для борнеола, совершается здѣсь съ особенною легкостью. — Прямымъ присоединеніемъ выдѣляющагося водорода, ароматическіе алкоголи получаются изъ соотвѣтствующихъ альдегидовъ также, какъ и алкоголи предѣльные. По крайней мѣрѣ, бензойный альдегидъ, обработанный амальгамой натрія и водой, даетъ бензильный алкоголь (Friedel). Здѣсь замѣчательно то обстоятельство, что самый альдегидъ можетъ быть полученъ раскисленіемъ бензойной кислоты, подъ вліяніемъ того же реагента въ кисломъ растворѣ (Kolbe), и, слѣдовательно, является возможность полнаго перехода отъ кислоты къ алкоголю превращеніемъ обратнымъ тому, которому подвергаются алкоголи при окисленіи. Для феноловъ существуетъ еще способъ образованія *), чрезъ потерю углекислоты, изъ кислотъ, содержащихъ два водяныхъ остатка и, однимъ паемъ угля болѣе, чѣмъ происходящій фенолъ. Это образованіе аналогично образованію углеводородовъ изъ кислотъ съ однимъ водянымъ остаткомъ (см. §§ 106 и 115), и также совершается при сухой перегонкѣ со щелочами, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ—и при быстромъ нагрѣваніи свободной кислоты:



$$C_7H_6O_3 - CO_2 = C_6H_6O.$$

Далѣе, нѣкоторые изъ феноловъ находятся между продуктами сухой перегонки разныхъ веществъ: фенильный фенолъ (Runge,

*) Отъ одного изъ двуметилированныхъ бензоловъ, ксилола, возможно перейти ко ксенолу, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O$, алкоголю, относящемуся къ фенoламъ и изомерному съ флороломъ, сплавляя сульфо-ксилоловую кислоту съ ѣдкимъ кали (Wurtz, Beilstein и Вроблевскій).

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

Reichenbach, Laurent) и ближайшій его гомологъ фенолъ крессильный или крессолъ $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ (Duclos, Fairlie) встрѣчаются: первый — въ дегтѣ каменнаго угля, второй — въ дегтѣ буковаго дерева. Флорильный фенолъ или флоролъ $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O$ (Hlasiwetz) получается потерею углекислоты изъ кислоты флоретиновой, составляющей продуктъ превращенія особаго сложнаго вещества (изъ группы глюкозидовъ — сложныхъ эфировъ шести-атомнаго алкоголя глюкозы, см. § 154) флоридзина, находящагося въ яблоняхъ, грушахъ и проч. Четвертый, послѣдній и самый высшій изъ извѣстныхъ феноловъ — фенолъ тимильный или тимолъ $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$ — встрѣчается готовымъ въ растеніяхъ (Thymus vulgaris, Monarda punctata, Ptychotis ajowan) (Lallemand, Arppe, Dovery). Наконецъ, фенильный фенолъ встрѣчается и въ продуктахъ животныхъ организмовъ — въ бобровой струѣ, въ мочѣ коровъ, лошадей и человѣка.

Частности, относящіяся къ ароматическимъ одноатомнымъ алкоголямъ и фенoламъ. 140. Изъ всѣхъ, нынѣ извѣстныхъ ароматическихъ алкоголей и феноловъ, простѣйшимъ членомъ является фенильный фенолъ или фенолъ собственно такъ называемый (фенильный алкоголь, фениловая кислота, карболовая кислота) $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ — вещество, для котораго еще не получено соотвѣтствующаго ароматическаго алкоголя, и которое наиболѣе изслѣдовано.

Въ чистомъ сухомъ состояніи фенолъ представляетъ безцвѣтные кристаллы, плавящіеся около 34°, а примѣсь самаго не значительнаго количества воды дѣлаетъ его жидкимъ даже и при 0°, — обстоятельство, намекающее, быть можетъ, на то, что онъ принадлежитъ къ числу третичныхъ алкоголей (ср. § 135). Фенолъ кипитъ при 188°, обладаетъ ѣдкими, ядовитыми свойствами и сильнымъ запахомъ копченаго. Онъ легко поддается реакціямъ замѣщенія и даетъ, при дѣйствіи хлора и брома или азотной кислоты, продукты бо̀льшаго или меньшаго охлоренія, обромленія или нитрованія. Количество замѣщеннаго водорода въ этихъ продуктахъ можетъ быть весьма значительно, и для хлора дохо-

дитъ до 5 паевъ (т. е. замѣщается весь водородъ, содержащійся въ радикалѣ); а для азотной кислоты, по опытамъ до сихъ поръ сдѣланнымъ, до 3 паевъ. Между этими продуктами встрѣчаются случаи изомеріи; такъ, при дѣйствіи азотной кислоты, кромѣ нитрофенола $C_6H_5(NO_2)O$, можетъ получаться еще изомерный съ нимъ изонитрофенолъ (Fritzsche) — явленіе, напоминающее продукты нитрованія дифенила (см. § 126). Въ охлоренныхъ и нитрованныхъ производныхъ фенола, преимущественно въ высшихъ, водяной остатокъ обладаетъ явственно кислотнымъ характеромъ, такъ что эти производныя по справедливости могутъ считаться кислотами. Вліяніе здѣсь группы NO_2 на кислотность водорода напоминаетъ подобное же вліяніе, замѣчаемое въ нитроформѣ (см. § 126). — Къ хлористому и бромистому фосфору фенолъ содержится подобно гидратнымъ веществамъ вообще, и производитъ соотвѣтствующіе галоидангидриды; также, аналогично другимъ алкоголямъ, относится онъ и къ кислотѣ сѣрной, производя съ нею фенилосѣрную кислоту $\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_6H_5)H\end{matrix}\right\}O_2$. — Окисляющими реагентами, фенолъ превращается въ не изслѣдованныя смолистыя вещества. — Наконецъ, замѣчательна его способность соединяться съ углекислотой, при содѣйствіи металлическаго натрія, и давать салициловую кислоту реакціей, обратной полученію его изъ этой кислоты (Kolbe, Lautemann). Другіе три извѣстные фенолы, вообще, раздѣляютъ главныя свойства фенола фенильнаго, между прочимъ — и способность соединяться съ углекислотой, что доказано для крессола и тимола опытомъ (Kolbe, Lautemann).

Изъ числа ароматическихъ настоящихъ алкоголей извѣстны — бензильный $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$, толильный $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O$, кумильный $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$, добываемые изъ соотвѣтствующихъ альдегидовъ, и сикоцерильный $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}O$ — наиболѣе сложный, котораго уксусный эфиръ (уксуснокислый сикоцерилъ) находится въ смолѣ, получаемой изъ растенія Ficus rubiginosa (Hugo Müller). — Ароматическіе алкоголи представляютъ или прозрачныя, сильно преломляющія свѣтъ жидкости, нерастворимыя въ водѣ и тонущія въ ней, или легкоплавкія, безцвѣтныя, кристаллическія вещества.

Точка кипѣнія ихъ вообще высока и лежитъ у бензильнаго алкоголя при 207°, а у другихъ — еще выше. При окисленіи, ароматическіе алкоголи переходятъ въ соотвѣтствующіе альдегиды и кислоты: бензильный алкоголь — въ бензойный альдегидъ (летучее масло горькаго миндаля) C_7H_6O и въ бензойную кислоту $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$, толильный — въ толуиловый альдегидъ C_8H_8O и въ изомерное видоизмѣненіе кислоты $\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$, извѣстное подъ именемъ бетатолуиловой (или, собственно такъ называемой, толуиловой) кислоты, кумильный — въ куминовые альдегидъ $C_{10}H_{12}O$ и кислоту $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\}O$. Кислота, получаемая изъ сикоцерильнаго алкоголя ближе не изслѣдована. Щелочные металлы, дѣйствуя на бензильный и кумильный алкоголи, замѣщаютъ въ нихъ водородъ, а дѣйствіемъ хлористоводородной кислоты получены, изъ бензильнаго и толильнаго алкоголей, чрезъ замѣщеніе водянаго остатка, хлористыя производныя C_7H_7Cl и C_8H_9Cl. Первое изъ этихъ производныхъ тожественно съ хлористымъ бензиломъ, приготовленнымъ изъ толуола охлореніемъ (ср. § 115). Вообще, для ароматическихъ, одноатомныхъ настоящихъ алкоголей имѣютъ мѣсто превращенія, вполнѣ аналогичныя встрѣчающимся у алкоголей одноатомныхъ предѣльныхъ.

Алкоголи высшей непредѣльности. 141. То же отношеніе, какое существуетъ между алкоголями винильнымъ, аллильнымъ и алкоголями предѣльными, имѣетъ мѣсто между алкоголемъ коричнымъ (циннамильнымъ алкоголемъ, стирономъ) и только что описанными, ароматическими алкоголями. Подобно послѣднимъ, коричный алкоголь можетъ быть полученъ изъ своего альдегида, а сложный эфиръ его и коричной кислоты (коричнокислый циннамилъ) находится въ такъ называемомъ жидкомъ стираксѣ (изъ растенія Liquidambar styraciflua и другихъ).—Коричный алкоголь представляетъ твердое, кристаллическое, легкоплавкое вещество, превращающееся, при осторожномъ окисленіи, въ соотвѣтствующіе коричные альдегидъ и кислоту, а при болѣе сильномъ окисленіи, дающее альдегидъ и кислоту бензойные (ср. § 116).

Съ коричнымъ алкоголемъ гомологиченъ по эмпирическому составу холестеринъ $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}\\H\end{matrix}\right\}O$ — алкоголь замѣчательный, какъ

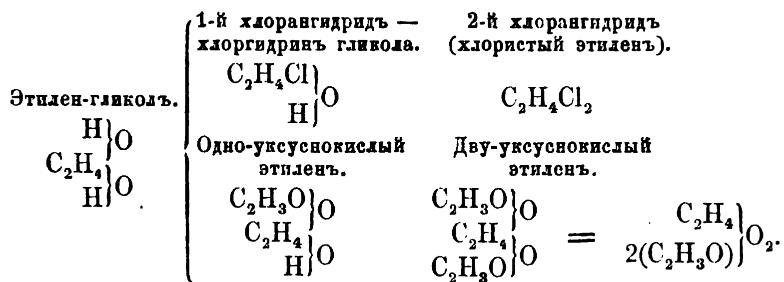
по сложности своей, такъ и по нахожденію въ высшихъ животныхъ организмахъ, въ особенности — въ желчи, мозгѣ, въ желткѣ яицъ, — встрѣчающійся также въ царствѣ растительномъ — въ сѣменахъ бобовыхъ растеній и проч. Не подвергаясь, при окисленіи, правильному переходу въ кислоту, холестеринъ, вѣроятно, принадлежитъ къ числу псейдоалкоголей; алкогольная же его натура выражается, преимущественно, въ способности давать сложные эфиры (Berthelot) и хлорангидридъ (Planer). Холестеринъ представляетъ твердое тѣло, легко кристаллизующееся въ блестящихъ листоватыхъ кристаллахъ, не растворимое въ водѣ, растворимое въ спиртѣ и эфирѣ, плавящееся при 137° и, при температурѣ выше 300°, улетучивающееся безъ разложенія. Къ гомологичному ряду $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-9}\\H\end{matrix}\right\}O$, принадлежитъ алкоголь $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\H\end{matrix}\right\}O$, образующій, въ видѣ смѣшаннаго эфира $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, кристаллизующуюся часть летучаго анисоваго масла (Ladenburg и Leverkus, Erlenmeyer). Къ тому же ряду принадлежитъ, быть можетъ, маслообразное вещество $C_{20}H_{30}O$, получаемое сухой перегонкой смолы гальбанумъ (ср. § 116), и отличающееся яркимъ синимъ цвѣтомъ.

Простѣйшій изъ весьма непредѣльныхъ, извѣстныхъ нынѣ, алкоголей будетъ алкоголь нафтильный $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}O$, приготовленный изъ нафталина, а именно — переходя чрезъ соотвѣтствующій аминъ и діазопроизводное (Griess), т. е. реакціей, соотвѣтствующей подобному случаю образованія фенола (см. § 139), или обработкой одноіодонафталина алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Двойными разложеніями хлоро- и бромо-производныхъ нафталина нафтильный алкоголь не получается, по малой склонности этихъ производныхъ къ обмѣну своего галоида. Нафтильный алкоголь кристалличенъ, легко плавится, улетучивается безъ разложенія и обладаетъ запахомъ, похожимъ на запахъ фенола. — Еще болѣе непредѣльнымъ алкоголемъ является бензгидролъ (Linnemann) — вещество, имѣющее составъ $\left.\begin{matrix}C_{13}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$. Судя по полученію, присоединеніемъ водорода, изъ кетоннаго вещества — бензофенона $C_{13}H_{10}O = \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CO\\C_6H_5\end{matrix}\right.$ и по переходу, окисленіемъ,

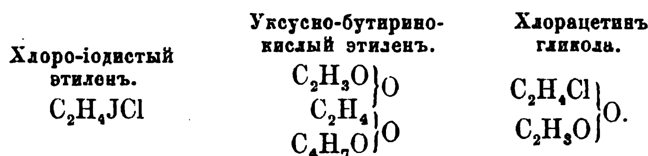
опять въ бензофенонъ, бензгидролъ можно считать вторичнымъ алкоголемъ и придать ему структурную формулу $\left[\begin{matrix} CH(C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\}O$.

б) Двуатомные алкоголи или дигидраты углеводородныхъ радикаловъ.

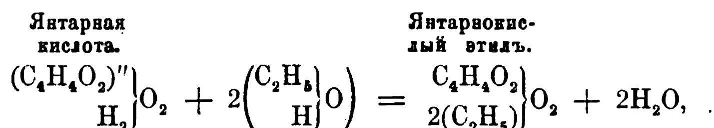
Общая характеристика двуатомныхъ алкоголей. 142. Тѣ реакціи замѣщенія, которыя свойственны алкоголямъ одноатомнымъ, и которыя условливаются присутствіемъ водянаго остатка, повторяются и для двуатомныхъ алкоголей или гликоловъ, но въ самой натурѣ этихъ послѣднихъ, какъ и всѣхъ многоатомныхъ алкоголей, лежитъ причина особенности, немыслимой для одноатомныхъ алкоголей. Въ самомъ дѣлѣ, въ многоатомномъ алкоголѣ могутъ участвовать, въ реакціи замѣщенія, или всѣ водяные остатки, или только нѣкоторые изъ нихъ. Такимъ образомъ, для гликоловъ, число случаевъ замѣщенія водяныхъ остатковъ, или водорода ихъ, какой либо группой, будетъ вдвое болѣе (2 случая), для трехатомныхъ алкоголей втрое болѣе (3 случая), чѣмъ для алкоголей одноатомныхъ и т. д. Этильный алкоголь даетъ, напр., одинъ хлорангидридъ C_2H_5Cl и одинъ уксусный сложный эфиръ $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O$, а для этиленгликола будутъ существовать два хлорангидрида и два уксусныхъ сложныхъ эфира:



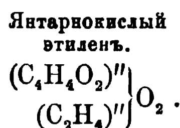
Притомъ, для многоатомныхъ алкоголей, могутъ существовать смѣшанные галоидангидриды и сложные эфиры, гдѣ присутствуютъ два различныхъ галоида или одноатомныхъ кислотныхъ радикала, или находится галоидъ и кислотный радикалъ; напримѣръ:



Если кислота двуосновная (заключающая двуатомный радикалъ въ соединеніи съ двумя группами $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$) дастъ средній сложный эфиръ съ одноатомнымъ алкоголемъ, то двѣ частицы послѣдняго войдутъ въ реакцію съ одной частицей кислоты; напр.

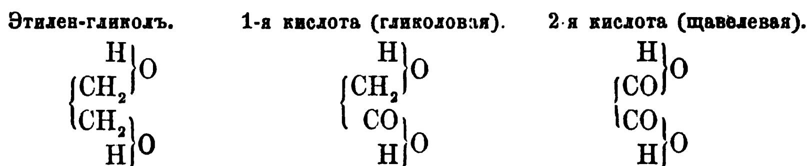


а для гликола становится возможнымъ соотвѣтствующій случай образованія эфира, въ которомъ содержится только однажды двуатомный радикалъ этиленъ:



Необходимо, впрочемъ, замѣтить, что такіе именно сложные эфиры, содержащіе многоатомные радикалы равной атомности— эфиры, образованіе которыхъ a priori кажется весьма удобнымъ— на дѣлѣ образуются трудно и, обыкновенно, лишь окольными путями.

Другая особенность нѣкоторыхъ двуатомныхъ алкоголей заключается въ томъ, что имъ соотвѣтствуютъ не одна, а двѣ кислоты, которыхъ образованіе представляетъ случай меньшаго— и случай бо́льшаго окисленія гликола. Напримѣръ:



Если принять въ соображеніе взаимное вліяніе паевъ, соединенныхъ между собою посредственно (ср. §§ 45 и 178), то приведенныя формулы тотчасъ пояснятъ, почему, въ 1-й кислотѣ,

одному изъ водяныхъ остатковъ принадлежитъ алкогольный, а другому кислотный характеръ, между тѣмъ, какъ во 2-й кислотѣ, оба водяные остатки обнаруживаютъ кислотное содержаніе.

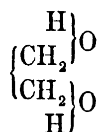
Изомерія гликоловъ. 143. Исходя отъ понятія о химическомъ строеніи, приходится заключить, что для гликоловъ, какъ и для одноатомныхъ алкоголей, возможны случаи изомеріи, зависящіе отъ различія ихъ радикаловъ, и тѣмъ болѣе многочисленные, чѣмъ сложнѣе гликолъ. Можно ожидать, такимъ образомъ, для каждаго гликола, столько же изомеровъ, сколько изомерныхъ видоизмѣненій кажутся возможными для углеводорода C_nH_{2n}, являющагося радикаломъ гликола. — A priori, кажется вѣроятнымъ также существованіе гликоловъ первичныхъ—такихъ, гдѣ каждый изъ двухъ водяныхъ остатковъ прямо связанъ съ углеродомъ группъ CH_2, первично-вторичныхъ—гдѣ одинъ водяной остатокъ непосредственно соединенъ съ CH_2, а другой съ CH, вторичныхъ — въ которыхъ оба остатка прямо примыкаютъ къ группѣ (или группамъ) CH, вторично-третичныхъ—гдѣ водяные остатки связаны съ C (углемъ, не соединеннымъ прямо съ водородомъ) и съ CH, третичныхъ — гдѣ оба водяные остатка соединены съ C. Мыслимо также существованіе гликоловъ первично-третичныхъ, въ которыхъ одинъ водяной остатокъ придерживается непосредственно группой CH_2, другой — углемъ, не соединеннымъ прямо съ водородомъ. Руководясь, далѣе, данными, относящимися къ одноатомнымъ алкоголямъ, приходилось бы ожидать, что одни первичные гликолы могутъ подвергаться двумъ степенямъ правильнаго окисленія въ кислоту (см. выше), между тѣмъ какъ первично-вторичнымъ гликоламъ долженъ былъ бы соотвѣтствовать только одинъ случай правильнаго замѣщенія водорода кислородомъ и т. д. [1]).

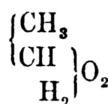
[1]) Новѣйшіе опыты Dossios'а подтверждаютъ это предположеніе: такъ называемая обыкновенная (этилидено) молочная кислота $\begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CO(HO) \end{cases}$ при дальнѣйшемъ окисленіи не даетъ двуосновной кислоты съ тѣмъ же содержаніемъ углерода, но распадается на уксусную кислоту (или уксусный альдегидъ) и муравейную, между тѣмъ какъ парамолочная (этиленомолочная) кислота переходитъ при окисленіи въ малоновую $\begin{cases} CO(HO) \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$. Одна изъ этихъ молочныхъ кислотъ получена окисленіемъ извѣстнаго въ настоящее время пропилен-гликола.

Не трудно развить до конца всѣ эти предположенія, но, при недостаткѣ фактовъ и несовершенствѣ химическихъ теорій (см. § 49), такое развитіе становится преждевременнымъ.

Хотя существованіе сложныхъ псейдогликоловъ едва ли подлежитъ сомнѣнію, но до сихъ поръ еще извѣстенъ только одинъ представитель простѣйшаго члена, нормальный этиленгликолъ, между тѣмъ какъ теоретически возможнымъ представляется еще существованіе изомернаго съ нимъ псейдогликола:

Этиленгликолъ. Псейдогликолъ.



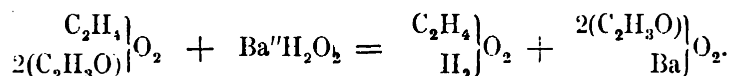


Въ то же время, мэтиленгликолъ $\left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ не только не извѣстенъ, но и самое существованіе его сомнительно: онъ не образуется въ реакціяхъ, гдѣ съ вѣроятностью можно было бы ожидать его полученія (Бутлеровъ). Теорія пока еще безсильна указать причины такихъ явленій, и обстоятельство это служитъ предостереженіемъ отъ излишней довѣрчивости къ ней.

Общіе способы образованія предѣльныхъ гликоловъ. 144. Изъ непредѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n}, гликолы образуются присоединеніемъ двухъ водяныхъ остатковъ, которое можетъ быть достигнуто различными способами. Углеводороды C_nH_{2n} прямо соединяются съ бромомъ и іодомъ, а образовавшіяся галоидныя производныя, подвергаясь двойному разложенію съ солями различныхъ кислотъ, даютъ сложные эфиры гликоловъ, которые, далѣе, при обработкѣ щелочью, выдѣляютъ гликолъ [1]). Такимъ образомъ, напр., изъ іодистаго этилена $C_2H_4J_2$ и уксуснокислаго серебра (Wurtz), или изъ бромистаго этилена и уксуснокислаго

[1]) Надобно, впрочемъ, замѣтить, что нѣкоторыя видоизмѣненія углеводородовъ C_nH_{2n}, повидимому, неспособны давать гликоловъ этой реакціей. Діамиленъ $C_{10}H_{20}$ соединяется съ бромомъ, и даетъ $C_{10}H_{20}Br_2$, изъ котораго можно получить двойнымъ разложеніемъ уксусный эѳиръ $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{20}\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2$, но этотъ послѣдній, при дѣйствіи ѣдкаго кали, производитъ не гликолъ, а ангидридъ—окись діамилена $C_{10}H_{20}O$. Изъ уксуснокислаго тріамилена $C_{15}H_{30}$, при тѣхъ же условіяхъ образуется углеводородъ бениленъ $C_{15}H_{28}$ (Bauer).

калія (Atkinson) полученъ уксуснокислый эфиръ этилен-гликола, дающій съ ѣдкимъ кали или воднымъ баритомъ самый гликолъ; напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2 + Ba''H_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}2(C_2H_3O)\\Ba\end{matrix}\right\}O_2.$$

Точно также, соединяя углеводородъ C_nH_{2n} съ хлорноватистой кислотой HClO, можно образовать первые хлорангидриды (хлоргидрины гликоловъ $\left.\begin{matrix}[(C_nH_{2n})''Cl]'\\H\end{matrix}\right\}O$ Carius), и дѣйствіемъ воднаго раствора щелочи превращать ихъ въ гликолы.

Далѣе, изъ числа углевдородовъ C_nH_{2n}, для амилена доказана опытомъ (Carius) возможность прямого соединенія съ перекисью водорода H_2O_2 (представляющею два водяныхъ остатка) и образованія амилен-гликола.

Всѣ эти способы, вводящіе углеводородъ C_nH_{2n}, какъ онъ есть, чистыми реакціями, въ составъ гликола, даютъ возможность, по химическому строенію углеводорода, дѣлать вѣроятное заключеніе и о химическомъ строеніи гликола. При этомъ, однако же, необходимо имѣть въ виду и то обстоятельство, что вещества изомерныя, при аналогичныхъ реакціяхъ, могутъ иногда давать тожественные, а не изомерные, продукты. Въ самомъ дѣлѣ, галоидное производное $C_2H_4Br_2$, извѣстное подъ названіемъ бромистаго обромленнаго этила и получаемое дѣйствіемъ брома на бромистый этилъ, не тожественно, а только изомерно съ бромистымъ этиленомъ $C_2H_4Br_2$, приготовляемымъ соединеніемъ брома съ этиленомъ. Тѣмъ не менѣе, бромистый обромленный этилъ (если сдѣланныя наблюденія вѣрны) даетъ совершенно тотъ же этилен-гликолъ, какъ и бромистый этиленъ (Caventou).

Отъ углеводородовъ C_nH_{2n-2}, вѣроятно, можно вообще переходить къ двуатомнымъ алкоголямъ, соединяя эти углеводороды съ двумя частицами галоидоводородной кислоты и подвергая галоидное производное двойнымъ разложеніямъ. Такой опытъ, сдѣланный надъ діаллиломъ C_6H_{10} (Wurtz), при помощи образованія изъ него іодистаго производнаго $C_6H_{12}J_2$, привелъ къ полученію вещества $\left.\begin{matrix}C_6H_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$—такъ называемаго д і а л л и л-д и г и д р а т а, которое изомерно съ г е к с и л е н-г л и к о л о м ъ, и представляетъ, по видимому, псейдогликолъ. Отъ алкоголей высшей атомности можно

переходить къ гликоламъ чрезъ галоидангидриды, точно также, какъ изъ первыхъ галоидангидридовъ гликоловъ можно получать одноатомные алкоголи (см. § 132). Такимъ образомъ, напр., первый хлорангидридъ трехатомнаго алкоголя глицерина $\left.\begin{matrix}C_3H_5Cl\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, являясь по составу одноохлореннымъ пропилен-гликоломъ, можетъ быть превращенъ въ этотъ послѣдній, дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода, который замѣщаетъ хлоръ (Lourenço).

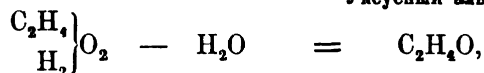
Свойства предѣльныхъ гликоловъ. 145. Занимая по химическому составу средину между одно- и трех-атомными алкоголями, гликолы становятся и по свойствамъ между тѣми и другими. Тѣ гликолы, которые до сихъ поръ наиболѣе изслѣдованы, стоящіе по вѣсу частицы довольно низко въ гомологичномъ рядѣ, представляютъ безцвѣтныя, прозрачныя, густоватыя жидкости, не имѣющія запаха и одаренныя ароматическимъ и сладковатымъ вкусомъ. Они напоминаютъ такимъ образомъ, съ одной стороны, алкоголи, съ другой—трехатомный алкоголь глицеринъ, имѣющій сиропообразную консистенцію и сладкій вкусъ. Низшіе гликолы удобно смѣшиваются съ водою и виннымъ алкоголемъ, имѣютъ удѣльный вѣсъ тяжелѣе воды, и обладаютъ довольно высокой точкой кипѣнія, лежащей не далеко отъ 200°. Гликолы съ нѣсколько возвышеннымъ вѣсомъ частицы тоже жидки, но не растворимы или довольно трудно растворимы въ водѣ. Точка кипѣнія гликоловъ представляетъ интересную особенность: она, для низшихъ, по крайней мѣрѣ, членовъ, не возвышается, а даже понижается немного съ увеличеніемъ вѣса частицы: этилен-гликолъ кипитъ при 197,5°, пропилен-гликолъ—около 188°, бутилен-гликолъ—около 183°, амилен-гликолъ—при 177°. Высшіе гликолы (гексилен-гликолъ, октилен-гликолъ), на сколько это извѣстно, имѣютъ, однако же, точку кипѣнія выше 200°. Такъ какъ этилен- и пропилен-гликолы по своему строенію, вѣроятно не совсѣмъ аналогичны, то нельзя ручаться, чтобы и три послѣдніе гликола всѣ были дѣйствительно между собою подобны. Если принять во вниманіе, что пропилен- и бутилен-гликолы подвергаются первой фазѣ окисленія—замѣщенію 2 паевъ водорода однимъ паемъ кислорода (пропилен-гликолъ даетъ молочную, бутилен-гликолъ—бутилактиновую [1]) кислоту)—между

[1]) Кислота эта съ большой степенью вѣроятности можетъ быть признана

тѣмъ, какъ амилен-гликолъ, теряя, при окисленіи, пай угля и водородъ, даетъ ту же кислоту, какъ и бутилен-гликолъ — то можно, пожалуй, полагать, что амилен-гликолъ не аналогиченъ съ пропилен- и бутилен-гликолами. На отсутствіе полной аналогіи, между извѣстными нынѣ гликолами, указываетъ также содержаніе ихъ къ іодоводородной кислотѣ: этилен-гликолъ даетъ съ нею іодистый этиленъ $C_2H_4J_2$, подобнымъ же образомъ содержится дигидратъ діаллила, производящій съ іодоводородомъ соединеніе $C_6H_{12}J_2$, между тѣмъ, какъ пропилен-гликолъ, бутилен-гликолъ и гексиленный гликолъ, изомерный съ дигидратомъ діаллила, переходятъ, дѣйствіемъ іодоводорода, въ одноіодистыя предѣльныя производныя C_3H_7J, C_4H_9J и $C_6H_{13}J$.—Легко быть можетъ, что при изученіи такихъ превращеній гликоловъ, гдѣ измѣненію будетъ подвергаться ихъ радикалъ, эта неполнота аналогіи—несходство химическаго строенія гликольныхъ радикаловъ C_nH_{2n}— обнаружится еще болѣе.

Съ пятихлористымъ фосфоромъ, гликолы даютъ галоидныя, двухлористыя производныя, тожественныя съ галоидными производными, получаемыми изъ углеводородовъ C_nH_{2n}, изъ которыхъ гликолы образовались. Теряя воду прямо, дѣйствіемъ хлористаго цинка, гликолы (этилен- и пропилен-гликолъ) даютъ альдегиды, тожественные съ получаемыми изъ соотвѣтствующихъ одноатомныхъ алкоголей окисленіемъ:

Уксусный альдегидъ.



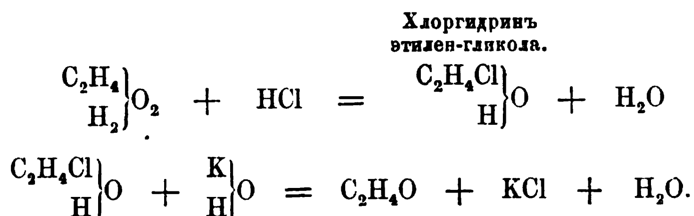
$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad - \quad H_2O \quad = \quad C_2H_4O,$$

а если потеря воды происходитъ не непосредственно, то изъ гликоловъ образуются ангидриды: такъ называемая окись этилена, окись пропилена и проч. Эти послѣднія вещества изомерны съ альдегидами и, соединяясь съ водою, опять могутъ производить гликолы, между тѣмъ какъ альдегиды лишены такой способности. Такое отношеніе заставляетъ полагать, что группа C_nH_{2n}, напр., въ этилен-гликолѣ и въ окиси этилена, имѣетъ одинаковое хими-

---

тожественною съ кислотой димэтоксаловою $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C(CH_3)_2 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$, такъ какъ извѣстный въ настоящее время бутилен-гликолъ полученъ изъ бутилена, приготовленнаго изъ амиловаго алкоголя, а строеніе этого бутилена: $\left\{\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$.

ческое строеніе, между тѣмъ какъ та же группа въ альдегидѣ обладаетъ другимъ строеніемъ. Реакція (не прямая потеря воды), дающая начало окисямъ $C_nH_{2n}O$, слѣдующая (Wurtz):



Хлоргидринъ этилен-гликоля.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + HCl = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4O + KCl + H_2O.$$

Непредѣльные гликолы. 146. Къ числу веществъ непредѣльнаго типа C_nH_{2n}, аналогичныхъ настоящимъ гликоламъ, принадлежитъ дигидратъ конилена или кониленный гликолъ $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, полученный изъ соединенія конилена (см. § 111) съ бромомъ $C_8H_{14}Br_2$ двойными разложеніями: превращеніемъ, сначала, въ уксусный сложный эфиръ, потомъ, обработкой этого послѣдняго сухимъ ѣдкимъ кали (Wertheim). Кониленный гликолъ представляетъ жидкость почти не растворимую въ водѣ, одаренную слабо ароматическимъ запахомъ и кипящую около 235°.

Гомологомъ кониленнаго гликола по составу будетъ терпинъ (см. § 113) $C_{10}H_{20}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{18}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Алкогольная натура его выражается въ способности производить галоидангидриды (напр. $C_{10}H_{18}Br_2$), при дѣйствіи галоидныхъ соединеній фосфора, и въ образованіи особаго уксуснаго сложнаго эфира, при взаимнодѣйствіи терпина и ангидрида уксусной кислоты (Oppenheim). По способности легко выдѣлять углеводородъ $C_{10}H_{16}$, терпинъ не можетъ, однако же, считаться полнымъ аналогомъ настоящихъ гликоловъ и, скорѣе, представляетъ псейдогликолъ.

Изъ болѣе непредѣльныхъ дигидратовъ углеводородовъ, одни представляютъ, повидимому, псейдогликолы, для другихъ извѣстны только замѣщенныя производныя, между тѣмъ какъ самые дигидраты остается еще приготовить. Сюда отнесется, быть можетъ, пирослизевой алкоголь, образующійся, повидимому, дѣйствіемъ амальгамы натрія съ водою или щелочей (см. § 181) на фурфуролъ (пирослизевой альдегидъ, Beilstein) и пирослизевую кислоту (Stalmann). Составъ его $C_5H_6O_2$. Настоящій двуатомный алкоголь ближайшаго болѣе непредѣльнаго ряда, пови-

димому, представляетъ фталевый алкоголь $C_8H_{10}O_2$, полученный возстановленіемъ фталевой кислоты амальгамой натрія (Kolbe и Wischin).

Двуатомнымъ алкоголемъ, соотвѣтствующимъ по составу одноатомному бензильному алкоголю, является салигенинъ $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ и изомерный ему орсинъ. Салигенинъ получается разложеніемъ салицина — особаго глюкозида (производнаго сахаристаго вещества — глюкозы), находящагося въ корѣ вербъ (Piria). Салигенинъ представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, легко растворимое въ горячей водѣ и алкоголѣ, труднѣе — въ холодной водѣ, возгоняющееся при нагрѣваніи. Подобно настоящимъ алкоголямъ, салигенинъ, окисляясь правильно, превращается сначала, что особенно интересно, въ альдегидъ салициловый $C_7H_6O_2$ (изомерный съ бензойной кислотой) или такъ называемую спиропилистую кислоту, а потомъ — въ кислоту салициловую $C_7H_6O_3$, относящуюся къ салигенину также, какъ, напр., гликоловая кислота относится къ этиленгликолу. Въ свой чередъ, присоединяя къ салициловому альдегиду водородъ, дѣйствіемъ амальгамы натрія и воды, можно получить салигенинъ (Beilstein и Reinecke). Съ кислотами, салигенинъ можетъ, хотя съ трудомъ, давать сложные эфиры (Berthelot), но не даетъ хлорангидрида, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора. Подъ вліяніемъ этого послѣдняго реагента, какъ и вообще при дѣйствіи веществъ, отнимающихъ воду, салигенинъ легко теряетъ H_2O и даетъ салиретинъ C_7H_6O, изомерный съ бензойнымъ альдегидомъ — вещество, относящееся къ салигенину, какъ окись этилена относится къ этиленгликолу, но не аналогичное по содержанію съ этой послѣдней окисью. Между салигениномъ и бензильнымъ алкоголемъ не повторяется, однако же, вполнѣ отношеніе, существующее между этильнымъ алкоголемъ и этиленгликоломъ. Въ самомъ дѣлѣ, уксусная кислота, получаемая окисленіемъ виннаго алкоголя, можетъ быть превращена въ гликоловую, происходящую при окисленіи этиленгликола, а бензойная кислота, получаемая окисленіемъ бензильнаго алкоголя, превращается, при подобныхъ же условіяхъ, не въ салициловую кислоту (см. выше), а въ изомерную ей кислоту оксибензойную. Изомерный салигенину орсинъ, получаемый изъ кислотъ, содержащихся въ разныхъ красильныхъ поростахъ (Variolaria dealbata и проч.), быть можетъ, также будетъ двуатомный псейдоалкоголь, но, во всякомъ случаѣ, менѣе

близкій къ нормѣ, чѣмъ салигенинъ [1]). Двуатомная алкогольная натура орсина подтверждается образованіемъ изъ него эфировъ общей формулы $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2$, гдѣ R′ изображаетъ радикалъ одноатомной кислоты. Такіе эфиры, представляющіе кристаллическія тѣла, получены дѣйствіемъ на орсинъ хлористаго ацетила, хлористаго бутирила и хлористаго бензоила (De Luynes).

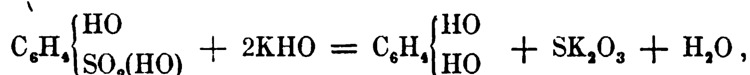
147. Дигидраты, гомологичные съ орсиномъ и салигениномъ и еще менѣе нормальные, чѣмъ салигенинъ, будутъ пирокатехинъ (Brenzcatechin) или оксифенолъ, гидрохинонъ и резорсинъ $C_6H_6O_2$, изомерные между собою. Они могутъ разсматриваться какъ фенолъ, у котораго одинъ пай водорода замѣщенъ водянымъ остаткомъ [2]). Они находятся къ фенолу въ томъ же отношеніи, въ какомъ этилен-гликолъ къ этильному алкоголю. Къ нормальнымъ, еще не полученнымъ ароматическимъ гликоламъ, оксифенолы будутъ, очевидно, относиться также, какъ фенолы, вообще, относятся къ одноатомнымъ нормальнымъ ароматическимъ алкоголямъ.—Изомерія резорсина, гидрохинона и пирокатехина вытекаетъ изъ не одинаковаго химическаго значенія водородныхъ паевъ фенила C_6H_5. Смотря по способу замѣщенія, смотря по тому, тотъ или другой пай фенильнаго водорода подвергается замѣщенію водянымъ остаткомъ, получается то или другое изъ вышеназванныхъ трехъ веществъ (Körner).—Пирокатехинъ представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, удобно перегоняющееся безъ разложенія, легко растворимое въ водѣ и алкоголѣ. Образуется онъ изъ оксисалициловой кислоты $\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$.

---

[1]) Такъ называемый анисовый алкоголь (см. ниже — ангидридо-гидраты) $C_8H_{10}O_2$, заключающій одинъ не замѣщенный водяной остатокъ и обладающій поэтому свойствами алкоголя одноатомнаго, содержитъ мэтилъ на мѣстѣ водорода другаго водяного остатка, такъ что его раціональная (неполная) формула будетъ $C_7H_8\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$. Если въ немъ мэтилъ будетъ замѣщенъ водородомъ, то, безъ сомнѣнія, получится гликолъ, изомерный съ салигениномъ и, судя по свойствамъ анисоваго алкоголя, вѣроятно, болѣе нормальный, нежели салигенинъ.

[2]) Для обозначенія такого отношенія употребляется слогъ окси-. Въ этомъ смыслѣ этиле-нгликолъ можетъ быть названъ окси-этильнымъ алкоголемъ, а всѣ три только что названныя тѣла — пирокатехинъ, гидрохинонъ и резорсинъ, съ тѣмъ же правомъ заслуживаютъ названія «оксифенолъ».

и нѣкоторыхъ ея изомеровъ потерею углекислоты также, какъ фенолъ — изъ салициловой (Lautemann). Его можно получить также, вмѣстѣ съ гидрохинономъ, дѣйствуя ѣдкимъ кали на одноіодированныя производныя фенола (на смѣсь двухъ изомерныхъ моноіодфеноловъ) (Körner). Кромѣ того, пирокатехинъ образуется при дѣйствіи ѣдкаго кали на одну изъ изомерныхъ сульфофеноловыхъ кислотъ (Kekulé):



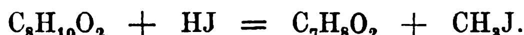
$$C_6H_4\begin{cases}HO\\SO_2(HO)\end{cases} + 2KHO = C_6H_4\begin{cases}HO\\HO\end{cases} + SK_2O_3 + H_2O,$$

а также получается онъ изъ нѣкоторыхъ, такъ называемыхъ дубильныхъ веществъ — преимущественно изъ катехино-дубильной кислоты — сухою перегонкою. Сильнымъ нитрованіемъ онъ, вѣроятно, будетъ превращаться, соотвѣтственно фенолу, въ тринитрованное производное — окситринитрофенолъ или кислоту стифниновую. При окисленіи, оксифенолъ, какъ и фенолъ, не даетъ кислоты.—Гидрохинонъ (Wöhler)—вещество также кристаллическое, получаемое потерею углекислоты изъ кислоты карбогидрохиноновой, изомерной съ оксисалициловою. Кромѣ того, онъ происходитъ также изъ хинона (ср. § 196), присоединеніемъ водорода, а изъ нѣкоторыхъ дубильныхъ веществъ, напр. кислоты хинной — сухой перегонкой. Наконецъ, гидрохинонъ можетъ еще получаться изъ глюкозида арбутина, находящагося въ листьяхъ и стебляхъ брусники, и относящагося къ нему подобно тому, какъ салицинъ относится къ салигенину. Образованіе гидрохинона изъ хинона, очевидно, соотвѣтствуетъ полученію одноатомныхъ нормальныхъ и вторичныхъ алкоголей изъ альдегидовъ и кетоновъ, но здѣсь замѣчательно существованіе промежуточнаго члена, представляющаго, по эмпирическому составу, какъ бы соединеніе хинона и гидрохинона. Это такъ называемый зеленый гидрохинонъ — тѣло, имѣющее въ растворахъ красный цвѣтъ, а въ твердомъ видѣ образующее зеленые кристаллы съ сильнымъ металлическимъ блескомъ. Гидрохиноны, какъ безцвѣтный, такъ и зеленый, даютъ окисленіемъ хинонъ, но далѣе, въ кислоту, не переходятъ.

Къ хинону примыкаетъ изомерный съ нимъ умбеллиферонъ, получаемый перегонкою смолъ, содержащихся въ нѣкоторыхъ зонтичныхъ растеніяхъ (Umbelliferae). Хинонъ и умбеллиферонъ относятся, вѣроятно, къ оксифеноламъ на подобіе того, какъ относятся альдегиды къ первичнымъ, а кетоны ко вторичнымъ алко-

голямъ.—Третій изомеръ $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, резорсинъ получается сплавленіемъ нѣкоторыхъ смолъ (гальбанума, аммоніакальной смолы) съ ѣдкимъ кали (Hlasiwetz и Barth). Онъ образуется также при дѣйствіи ѣдкаго кали на одну изъ изомерныхъ сульфо-феноловыхъ кислотъ (Kekulé) или на особый (пара) іодфенолъ (изъ параіоданилина), изомерный съ двумя другими іодфенолами, получаемыми прямымъ іодированіемъ фенола (Körner). Натура резорсина, какъ двуатомнаго алкоголя, на подобіе орсина, вытекаетъ изъ образованія сложнаго эфира $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2$, где R′ — ацетилъ или бензоилъ. Эти эфиры получаются дѣйствіемъ хлористаго ацетила или бензоила на резорсинъ (Malin).

Къ высшимъ гомологамъ оксифеноловъ долженъ быть причисленъ аналогичный резорсину и орсину бетаорсинъ $C_7H_8O_2$. Онъ встрѣчается, какъ и орсинъ, въ нѣкоторыхъ поростахъ. Изомеромъ бетаорсина можетъ считаться тѣло $C_7H_8O_2$, получаемое изъ собственно такъ называемаго креозота, дѣйствіемъ іодоводорода. Креозотъ представляетъ производное этого тѣла, гдѣ одинъ пай воднаго водорода замѣщенъ мэтиломъ, и превращается слѣдующимъ образомъ (Hugo Müller):



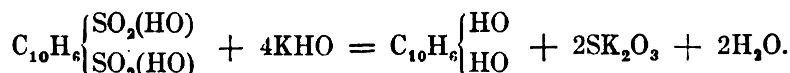
$$C_8H_{10}O_2 + HJ = C_7H_8O_2 + CH_3J.$$

Тѣло $C_7H_8O_2$, происходящее такимъ образомъ, изъ креозота можетъ получить названіе оксикресола.

Производное дигидрата углеводороднаго еще болѣе непредѣльнаго, чѣмъ сейчасъ описанные, представляетъ, какъ кажется, ореозелоновый алкоголь $C_7H_6O_2$. Вещество это, по реакціямъ своимъ, въ которыхъ оно содержится какъ алкоголь одноатомный, заставляетъ догадываться, что въ немъ, какъ и въ анисовомъ алкоголѣ, водородъ одного водянаго остатка уже замѣщенъ. Ореозелоновый алкоголь, въ видѣ сложныхъ эфировъ валеріановаго и ангеликоваго, составляетъ атамантинъ (изъ корня растенія Athamantha oreoselinum) и пейцеданинъ или императоринъ (изъ корней растенія Peucedanum officinale и Imperatoria ostruthium).—Къ одному непредѣльному ряду съ ореозелоновымъ алкоголемъ принадлежитъ, быть можетъ, алкоголь ейгеновый (ейгенолъ) $C_{10}H_{12}O_2$, обыкновенно называемый ейгеновой кислотой, и находящійся въ летучемъ маслѣ гвоздики. Онъ содержится какъ одноатомный алкоголь, но въ немъ, какъ въ аниса-

вомъ алкоголѣ и креозотѣ, одинъ пай гидратнаго водорода замѣщенъ мэтиломъ. При дѣйствіи іодоводорода этотъ мэтилъ можетъ быть выдѣленъ (Erlenmeyer). Вещество это, по способности вымѣнивать водородъ на металлъ и соединяться съ углекислотой, при содѣйствіи натрія (образуя ейгетиновую кислоту), приближается къ феноламъ вообще, и, въ особенности (по количеству углерода)—къ тимолу. Эйгенолъ съ кислотами можетъ давать сложные эфиры.

147a. Наиболѣе непредѣльнымъ, по эмпирическому составу, изъ нынѣ извѣстныхъ является нафтильный гликоль $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Это кристаллическое вещество, по запаху напоминающее креозотъ, довольно легко растворимое въ водѣ, получается дѣйствіемъ расплавленнаго ѣдкаго кали на дисульфонафталиновую кислоту (Dusart):



$$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}SO_2(HO)\\SO_2(HO)\end{matrix}\right. + 4KHO = C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + 2SK_2O_3 + 2H_2O.$$

Реакція аналогична выше приведеннымъ, при помощи которыхъ изъ сульфофеноловыхъ кислотъ образуются пирокатехинъ или резорсинъ. Эти реакціи представляютъ, повидимому, общій способъ превращенія сульфокислотъ (Dusart, Wurtz, Kekulé).

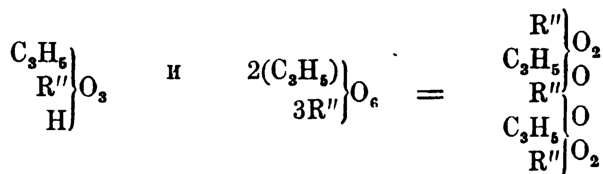
c) Трехатомные алкоголи или тригидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Общая характеристика трехатомныхъ алкоголей. 148. Само собою разумѣется, что, при содержаніи трехъ водяныхъ остатковъ и трехатомности углеводородныхъ радикаловъ, здѣсь становятся возможными три случая замѣщенія. Напримѣръ:

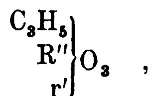
	1-й хлорангидридъ или монохлоргидринъ.	2 й хлорангидридъ или дихлоргидринъ.	3 й хлорангидридъ или трихлоргидринъ.
Пропилглицеринъ.	$\left.\begin{matrix}C_3H_5Cl\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5Cl_2\\H\end{matrix}\right\}O$	$C_3H_5Cl_3$
$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	Одно-уксусный эфиръ.	Дву-уксусный эфиръ.	Трех-уксусный эфиръ.
	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_3O)'\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\2(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\3(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_3$.

Очевидно, возможенъ также случай образованія сложныхъ эфировъ, содержащихъ радикалы двухъ или трехъ различныхъ кислотъ, или также — случай образованія веществъ, промежуточныхъ между сложными эфирами и галоидангидридами; напримѣръ:

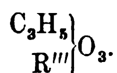
Для кислоты двуосновной съ радикаломъ R″ здѣсь становятся возможными случаи образованія сложныхъ эфировъ:



Для кислоты двуосновной съ радикаломъ R″ и кислоты одноосновной съ радикаломъ r′ возможенъ случай:

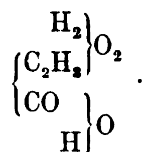


а для кислоты трехосновной съ радикаломъ R‴ долженъ получиться сложный эфиръ:



При окисленіи, изъ трехатомныхъ алкоголей, еще не удавалось получить альдегидовъ, но, вымѣнивая водородъ на кислородъ, они, подобно другимъ алкоголямъ, даютъ кислоты. Могутъ ли существовать нѣсколько степеней такого окисленія для трехатомнаго алкоголя—это вопросъ еще не рѣшенный опытомъ, но извѣстно, что кислота, представляющая продуктъ замѣщенія двухъ паевъ водорода однимъ паемъ кислорода, въ трехатомномъ алкоголѣ, является одноосновною. Въ ней содержатся три водяныхъ остатка, но два изъ нихъ удерживаютъ алкогольный характеръ и только третій — тотъ, который соединенъ непосредственно съ группой CO — обладаетъ характеромъ кислотнымъ. Таково отношеніе между пропилглицериномъ и получаемой изъ

него трехатомной одноосновной кислотой глицериновой, которая имѣетъ химическое строеніе, выражаемое формулой:

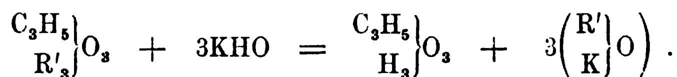


Что касается изомеріи трехатомныхъ алкоголей, то едва ли есть причина сомнѣваться въ ея возможности. Теоретически являются здѣсь вѣроятными многочисленныя изомерныя видоизмѣненія, но недостатокъ фактовъ дѣлаетъ всякое развитіе этихъ предположеній преждевременнымъ.

Предѣльные глицерины. 149. Изъ предѣльныхъ трехатомныхъ алкоголей или глицериновъ извѣстны только два — пропилглицеринъ $C_3H_8O_3$ или глицеринъ, собственно такъ называемый, и амилглицеринъ $C_5H_{12}O_3$. — Хорошо изслѣдованъ только первый изъ нихъ. Существованіе болѣе простыхъ членовъ ряда— этилглицерина $C_2H_6O_3$ и мэтилглицерина CH_4O_3 подлежитъ сильному сомнѣнію.

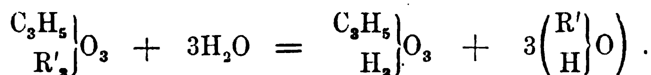
Какъ пропилглицеринъ, такъ и амилглицеринъ получаются изъ опредѣленныхъ видоизмѣненій соотвѣтствующихъ предѣльныхъ трехатомныхъ производныхъ $C_3H_5Br_3$ и $C_5H_9Br_3$ двойными разложеніями. Эти разложенія аналогичны тѣмъ, какими могутъ быть получены гликолы и одноатомные алкоголи. — Видоизмѣненій галоидопроизводнаго съ формулой $C_3H_5Br_3$, способныхъ давать пропилглицеринъ и изомерныхъ между собою — два: одно изъ нихъ, такъ называемый трехбромистый аллилъ, получается дѣйствіемъ брома на іодистый аллилъ (см. § 123), другое — трибромгидринъ — происходитъ замѣщеніемъ водяныхъ остатковъ бромомъ въ глицеринѣ. Въ то же время, галоидное производное, приготовленное обромленіемъ бромистаго пропилена и изомерное съ обоими предыдущими, не даетъ глицерина (Berthelot, Wurtz). — Напротивъ, амилглицеринъ именно можетъ быть полученъ изъ производнаго $C_5H_9Br_3$, приготовленнаго обромленіемъ бромистаго амилена $C_5H_{10}Br_2$ (Bauer), которое, въ свой чередъ, происходитъ отъ прямого соединенія брома съ амиленомъ, получаемымъ дѣйствіемъ хлористаго цинка на обыкновенный амильный алкоголь.

Пропилглицеринъ, полученный еще Scheele и названный имъ жировымъ сахаромъ (Oelsüss) — приготовляется изъ различныхъ растительныхъ и животныхъ жировъ, представляющихъ сложные трех-кислотные эфиры пропилглицерина и различныхъ одноатомныхъ кислотъ (съ радикаломъ одноатомнымъ R'). Разлагая или, какъ говорятъ, омыляя жиры щелочью, получаютъ глицеринъ и мыло (соль) кислоты:



$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3KHO = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}R'\\K\end{matrix}\right\}O\right).$$

Жиры могутъ разлагаться также и одной водою при возвышенной температурѣ и сильномъ давленіи:



$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O\right).$$

Наконецъ, замѣчательно постоянное образованіе небольшаго количества пропилглицерина, при броженіи алкоголей высшей атомности (сахаристыхъ алкоголей, Pasteur).

Пропилглицеринъ представляетъ безцвѣтный, сладкій сиропъ, удобно растворимый въ водѣ и винномъ алкоголѣ. При нѣкоторыхъ, не вполнѣ опредѣленныхъ условіяхъ онъ способенъ застывать въ бѣлую кристаллическую массу, которая плавится при $+7{,}2^\circ$, но, разъ будучи расплавлена, не застываетъ вновь даже при охлажденіи до—18°. Удѣльный вѣсъ = 1,28. Кипитъ, подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ, при 275° — 280°, но при этомъ частью разлагается, выдѣляя изъ своего состава нѣсколько воды.

Дѣйствіемъ веществъ, сильно отнимающихъ воду, онъ переходитъ въ непредѣльный альдегидъ — акролеинъ:

$$C_3H_8O_3 - 2H_2O = C_3H_4O.$$

Осторожнымъ окисленіемъ, глицеринъ превращается въ глицериновую кислоту (см. выше). — При продолжительномъ дѣйствіи дрождей и воды, въ температурѣ 20° или 30°, изъ глицерина можетъ образоваться пропіоновая кислота $C_3H_6O_2$.

При нагрѣваніи съ кислотами въ запаянныхъ трубкахъ, глицеринъ удобно даетъ сложные эфиры — искусственные жиры бóльшаго или меньшаго насыщенія (смотря по температурѣ и

продолжительности дѣйствія) т. е. вещества, представляющія глицеринъ, гдѣ 1 или 2 или всѣ 3 пая водорода въ водяныхъ остаткахъ, замѣщены радикалами кислотными.

Хлористо- и бромисто-водородная кислоты, также какъ и соединенія фосфора съ этими галоидами, дѣйствуя на глицеринъ, производятъ различные галоидангидриды. Іодистоводородная кислота даетъ съ нимъ или іодистый аллилъ C_3H_5J, или іодистый пропилъ C_3H_7J. Послѣдній оказался содержащимъ радикалъ не нормальнаго, а вторичнаго пропильнаго (диметилированнаго мэтильнаго алкоголя) (Erlenmeyer, Марковниковъ) [1]. Про амилглицеринъ пока извѣстно только, что онъ по наружнымъ свойствамъ весьма похожъ на обыкновенный глицеринъ (Bauer).

Непредѣльные тригидраты углеводородныхъ радикаловъ. Непредѣльныхъ трехатомныхъ алкоголей, близко аналогичныхъ глицеринамъ, не извѣстно, но есть вещества, которыя могутъ считаться непредѣльными псейдоглицеринами. Сюда относится пирогаллинъ $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ (неправильно называемый также пирогалловой или пирочернильно-орѣшковой кислотой), относящійся къ оксифенолу также, какъ послѣдній относится къ фенолу, и заслуживающій поэтому названіе діоксифенола. Пирогаллинъ происходитъ изъ діоксисалициловой или галловой (чернильно-орѣшковой) кислоты (см. § 193), потерею углекислоты, аналогично образованію фенола изъ салициловой кислоты. Пирогаллинъ бѣлъ, кристалличенъ, летучъ, и отличается способностью, въ присутствіи щелочей, жадно поглощать кислородъ, выдѣляя нѣсколько углекислоты и окиси углерода, и окрашиваясь въ темнобурый цвѣтъ. При нагрѣваніи съ кислотой стеариновой (Rösing) или съ хлористымъ ацетиломъ (Nachbaur), пирогаллинъ способенъ, подвергаясь двойнымъ разложеніямъ, давать соединенія, представляющія продукты замѣщенія водорода въ пирогаллинѣ радикаломъ кислоты. Соединенія эти будутъ его сложными эфирами.

---

[1]) Что касается строенія глицериноваго радикала C_3H_5, то его сокращенная раціональная формула должна быть $\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\CH_2\end{matrix}\right.$. Въ самомъ дѣлѣ, глицериновая кислота содержитъ радикалъ $\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\CO\end{matrix}\right.$, а теперь извѣстно, что группа CO кислотъ происходитъ на счетъ алкогольной группы CH_2.

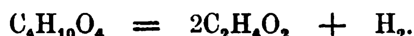
Съ пирогаллиномъ изомеренъ флороглюцинъ, одаренный, повидимому, также алкогольнымъ характеромъ и образующійся (Hlasiwetz) изъ флоретина, морина, маклюрина и кверцетина. Флоретинъ и кверцетинъ представляютъ, въ свой чередъ, продукты превращенія особыхъ, встрѣчающихся въ нѣкоторыхъ растеніяхъ, глюкозидовъ — флоридзина (ср. § 139) и кверцитрина, а моринъ и маклюринъ получаются изъ растенія красильной шелковицы (Morus tinctoria). Всѣ они заключаютъ остатокъ или остатки флороглюцина (флороглюцинъ, потерявшій болѣе или менѣе водяныхъ остатковъ), связанные кислородомъ, или между собою, или съ остатками другихъ веществъ. Они даютъ флороглюцинъ—одни, при содѣйствіи выдѣляющагося водорода, другіе—при содѣйствіи воды. Водородъ и элементы воды служатъ здѣсь, безъ сомнѣнія, какъ и во множествѣ другихъ случаевъ, для дополненія разъединяющихся остатковъ и превращенія ихъ въ частицы.

d) Четырехатомные алкоголи или тетрагидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Предѣльный тетрагидратъ углеводороднаго радикала. 150. Извѣстно лишь одно такое вещество, котораго химическій характеръ достаточно опредѣленъ для того, чтобы положительно считать его четырехатомнымъ алкоголемъ; это — эритритъ $\left.\begin{matrix}C_4H_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ (эритроманнитъ, фицитъ, псейдорсинъ, эритроглюцинъ) — тѣло, добываемое изъ нѣкоторыхъ низшихъ растеній: изъ лишая Rocella Montagnei и изъ Protococcus vulgaris. Въ первомъ находится сложный эфиръ эритрита и кислоты орселлевой (такъ называемый эритринъ, который разлагается со щелочами, производя эритритъ).

Эритритъ представляетъ бѣлое, кристаллическое тѣло, легко растворимое въ водѣ и обладающее сладкимъ вкусомъ. При нагрѣваніи плавится при 120°, а при 300° можетъ частью улетучиваться. — Его алкогольная натура выражается въ способности производить, при нагрѣваніи съ кислотами, сложные эфиры, при чемъ на одну частицу эритрита можетъ входить въ реакцію до четырехъ частицъ одноатомной кислоты. Аналогія эритрита съ глицериномъ и т. п. ясна также изъ того, что съ концентрированной іодоводородной кислотой, онъ производитъ (см. §§ 108,

119, 135) іодистый псейдобутилъ C_4H_9J (De Luynes). При плавленіи съ ѣдкимъ кали, эритритъ даетъ водородъ и уксусную кислоту (Lamy):



$$C_4H_{10}O_4 = 2C_2H_4O_2 + H_2.$$

Изъ непредѣльныхъ четырехатомныхъ алкоголей извѣстенъ только одинъ представитель, именно кристаллическій, мало растворимый въ водѣ четырехатомный алкоголь нафтеновый $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$, получаемый изъ нафталина (Neuhoff) присоединеніемъ къ нему хлорноватистой кислоты и разложеніемъ щелочью образующагося тѣла $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Cl_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Слабой азотной кислотой, нафтеновый алкоголь превращается въ особую кислоту нафтоксаловую $C_{10}H_8O_6$, вѣроятно—четырехатомную двуосновную.

e) Гидраты углеводородныхъ радикаловъ высшей атомности или сахаристые алкоголи.

Общія замѣчанія о составѣ и свойствахъ алкоголей высшей атомности. 151. Пяти-атомные алкоголи остаются пока еще не извѣстными, но, при нынѣшнемъ состояніи теоретическихъ воззрѣній, нѣтъ никакого повода предполагать, чтобы они не существовали [1]).

Число извѣстныхъ шести-атомныхъ алкоголей довольно значительно. Сюда относятся многія изъ тѣлъ, извѣстныхъ подъ общимъ названіемъ сахаристыхъ веществъ.—Нѣкоторое сходство этихъ послѣднихъ, по наружнымъ свойствамъ, съ глицериномъ наводило уже на мысль объ ихъ алкогольной натурѣ, и на счетъ справедливости этой догадки не осталось сомнѣнія послѣ того, какъ оказалось возможнымъ получить, дѣйствіемъ кислотъ

---

[1]) Хотя ни одного пятиатомнаго алкоголя еще не приготовлено, но однообромленный валериленъ (см. § 112), вѣроятно, можетъ сдѣлаться исходной точкой для приготовленія такого алкоголя. Онъ соединяется съ Br_4 и даетъ $C_5H_7Br_5$, въ который, быть можетъ, удастся ввести водяные остатки вмѣсто брома. Также можетъ, вѣроятно, однообромленный валериленъ соединяться съ хлорноватистой кислотой, образуя тѣло $\left.\begin{matrix}C_5H_7BrCl_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, изъ котораго щелочью долженъ бы получиться алкоголь $\left.\begin{matrix}C_5H_7\\H_5\end{matrix}\right\}O_5$.

на многія сахаристыя вещества, производныя, вполнѣ аналогичныя сложнымъ эфирамъ (Berthelot). Maximum количества одноатомныхъ кислотъ (6 частицъ), вступающихъ при этомъ въ реакцію съ частицей сахаристыхъ веществъ, показалъ ихъ атомность. Позже открыты были и нѣкоторыя другія отношенія (см. ниже), дополняющія алкогольную характеристику этихъ высшихъ гидратовъ, и указывающія на непредѣльность нѣкоторыхъ изъ нихъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ, при болѣе точномъ проведеніи аналогіи между сахаристыми веществами и низшими многоатомными алкоголями, пришлось считать не всѣ сахаристыя вещества за дѣйствительные алкоголи: между ними нашлись способныя, принимая воду, распадаться на болѣе простыя тѣла, а превращеніе это составляетъ признакъ такихъ ангидридовъ, въ которыхъ углеродистые радикалы соединены посредственно, кислородомъ. Сахаристымъ веществомъ называютъ иногда уже и четырехатомный эритритъ, а извѣстные нынѣ представители шести-атомныхъ предѣльныхъ алкоголей будутъ маннитъ, и его изомеръ дульцитъ или мелампиритъ. Непредѣльными алкоголями той же атомности являются такъ называемыя глюкозы.

Всѣ, достаточно извѣстные до нынѣ, шести-атомные алкоголи заключаютъ 6 паевъ угля въ частицѣ—обстоятельство, заслуживающее быть замѣченнымъ, и наводящее на мысль, что, быть можетъ, вообще у алкоголей, въ простѣйшихъ гомологичныхъ членахъ, число паевъ угля и число водяныхъ остатковъ (атомность) одинаковы. Въ самомъ дѣлѣ, если оставить въ сторонѣ сомнительныя показанія о существованіи этилглицерина, то оказывается, что простѣйшій одноатомный алкоголь (мэтильный) содержитъ 1 пай угля, простѣйшій двуатомный алкоголь (этиленгликолъ)—2 пая угля, простѣйшій трехатомный алкоголь (пропилглицеринъ) — 3 пая угля, простѣйшій четырехатомный алкоголь (эритритъ)—4 пая угля и простѣйшіе шести-атомные алкоголи (маннитъ и проч.)—6 паевъ угля. Нынѣ, нѣтъ причины думать, чтобы высшіе гомологи шести-атомныхъ алкоголей не существовали, но они, до сихъ поръ по крайней мѣрѣ, остаются еще не извѣстными.

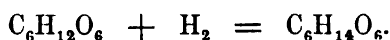
Нахожденіе и способы образованія высшихъ алкоголей. 152. Высшіе алкоголи распространены, преимущественно, въ растительныхъ организмахъ, но встрѣчаются также и въ животныхъ. Весьма распространены въ царствѣ растительномъ производныя

этихъ алкоголей, въ которыхъ водородъ водяныхъ остатковъ замѣщенъ тѣми или другими группами. Вещества эти, принадлежащія, большею частью, къ классу ангидридо-гидратовъ, и дающія легко, двойными разложеніями, сахаристые (высшіе) алкоголи, извѣстны подъ общимъ названіемъ глюкозидовъ. Въ близкомъ отношеніи находятся, далѣе, къ высшимъ алкоголямъ, тѣ изъ такъ называемыхъ индифферентныхъ растительныхъ безазотныхъ веществъ, которыя, какъ, напр., древесина, крахмалъ и проч., могутъ, соединяясь, подъ извѣстными вліяніями, съ водою, переходить въ глюкозы Подобнымъ же образомъ и нѣкоторыя сахаристыя вещества, представляющія не полные ангидриды высшихъ алкоголей, даютъ эти послѣдніе, при дѣйствіи воды: обыкновенный (тростниковый) сахаръ или сахарозъ превращается этимъ путемъ въ глюкозы.

Искусственное приготовленіе шестиатомнаго алкоголя чистыми реакціями удалось, какъ кажется, въ одномъ только случаѣ, именно при полученіи такъ называемаго феноза изъ бензола (см. ниже § 154). — Однако и ранѣе были извѣстны случаи синтетическаго образованія высшихъ алкоголей при различныхъ превращеніяхъ, впрочемъ, не разъясненныхъ съ достаточною опредѣленностью: при дѣйствіи амальгамы натрія на щавелевый этильный эфиръ происходитъ сахаристое вещество, способное бродить, и вѣроятно, принадлежащее къ числу глюкозъ (Löwig); дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на діоксимэтиленъ $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2$ (вещество, представляющее сложный ангидридъ мэтилен-гликола $CH_2(HO)_2$, не извѣстнаго въ видѣ самостоятельной частицы) — происходитъ сахаристое вещество метиленитанъ (Бутлеровъ), быть можетъ, представляющее аналогъ одного изъ ангидридовъ маннита—такъ называемаго маннитана. Если вѣрно наблюденіе Berthelot, что изъ глицерина можетъ, при нѣкоторыхъ условіяхъ, происходить глюкозоподобное вещество, то этотъ случай, быть можетъ, также представляетъ синтетическій способъ образованія сахаристаго алкоголя.

Предѣльные шести-атомные алкоголи. 153. Представителями предѣльныхъ шести-атомныхъ алкоголей будутъ маннитъ и изомерный съ нимъ дульцитъ (мелампиритъ) $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$. Оба они находятся готовыми въ растеніяхъ; первый въ разныхъ породахъ ясеня (Fraxinus), въ ихъ сокѣ, который, сгущаясь, даетъ такъ

называемую манну, второй—въ маннѣ, получаемой изъ неизвѣстнаго мадагаскарскаго растенія, въ сокѣ растенія Melampyrum nemorosum и, также, въ нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ. Кромѣ того, маннитъ, вмѣстѣ съ особымъ камедистымъ веществомъ, можетъ происходить изъ тростниковаго сахара и нѣкоторыхъ другихъ сахаристыхъ веществъ, при такъ называемомъ слизевомъ броженіи. Изъ лѣвой глюкозы (левюлоза) маннитъ получается присоединеніемъ водорода при дѣйствіи амальгамы натрія и воды (Linnemann):



$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Маннитъ и дульцитъ, оба кристаллизуются въ прозрачныхъ призматическихъ кристаллахъ, легко растворимыхъ въ водѣ, труднѣе—въ алкоголѣ, и обладаютъ сладкимъ вкусомъ. Оба они не летучи и не дѣйствуютъ на поляризованный лучъ свѣта. Слабыми окисляющими вліяніями, они, теряя водородъ, превращаются въ особыя глюкозы $C_6H_{12}O_6$, которыя, такимъ образомъ, могутъ быть разсматриваемы, какъ альдегиды этихъ предѣльныхъ алкоголей (Gorup-Besanez, Carlet). Болѣе сильнымъ окисленіемъ, маннитъ, чрезъ замѣщеніе двухъ паевъ водорода кислородомъ, переходитъ въ особую маннитовую кислоту (Gorup-Besanez). Еще болѣе сильное окисленіе разрушаетъ частицу маннита и дульцита. Дѣйствіемъ азотной кислоты могутъ получаться изъ нихъ кислоты слизевая (§ 198), виноградная (или ея изомеръ) (§ 193), а также—кислоты щавелевая и муравейная.

Продолжительное нагрѣваніе, и особенно — при содѣйствіи кислоты, заставляетъ эти алкоголи терять воду; изъ маннита, потерею одной частицы воды, происходитъ маннитанъ, а изъ дульцита—дульцитанъ.—Теряя двѣ частицы воды, маннитъ производитъ такъ называемый маннидъ (Berthelot).

Со многими кислотами, при нагрѣваніи или прямо, маннитъ и дульцитъ производятъ свои сложные эфиры, а иногда въ то же время теряютъ воду, такъ что получаемыя вещества являются сложными эфирами маннитана и дульцитана.—Подобно алкоголямъ высшей атомности вообще, маннитъ и дульцитъ склонны, при дѣйствіи металлическихъ окисловъ, вымѣнивать водородъ своихъ водяныхъ остатковъ на металлы; такимъ образомъ, существуютъ, напр., известковыя и свинцовыя производныя маннита.

Дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты, какъ маннитъ, такъ и дульцитъ даютъ (см. § 119) іодистый (псейдо-) гексилъ $C_6H_{13}J$

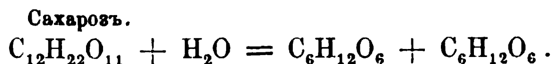
(Erlenmeyer и Wanklyn). Образующееся, въ томъ и другомъ случаѣ, іодистое соединеніе, кажется, тожественно, но изъ дульцита, повидимому, происходитъ оно менѣе легко и въ меньшемъ количествѣ.

Непредѣльные шести-атомные алкоголи. 154. Изъ непредѣльныхъ шести-атомныхъ алкоголей наиболѣе извѣстны три изомерныхъ видоизмѣненія глюкозъ $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6=C_6H_{12}O_6$, отличающіяся между собою или дѣйствіемъ на поляризованный лучъ свѣта, или наружнымъ видомъ. Декстрозъ (виноградный сахаръ, крахмальный сахаръ, обыкновенная или правая глюкоза) способенъ кристаллизоваться (изъ водянаго раствора съ одной частицей кристаллизаціонной воды, а изъ алкогольнаго безъ нея) въ мелкихъ не явственныхъ кристаллахъ и вращаетъ плоскость поляризаціи вправо; левюлозъ (плодовый или некристаллическій сахаръ, лѣвая глюкоза, патока) представляетъ сиропообразное вещество и вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво; галактозъ (молочная глюкоза) кристаллизуется легче декстроза, и вращаетъ плоскость поляризаціи также вправо. Къ этимъ веществамъ примыкаютъ многія другія, еще мало изслѣдованныя, происходящія при различныхъ условіяхъ, какъ напр., при окисленіи маннита (маннитозъ—не дѣйствующій на поляризованный лучъ), при разложеніи разныхъ глюкозидовъ и проч. Нѣкоторыя изъ нихъ представляютъ, быть можетъ, альдегиды (ср. § 153) и повторяютъ, такимъ образомъ, то явленіе метамеріи между альдегидами и непредѣльными алкоголями, которое имѣетъ мѣсто въ одноатомныхъ веществахъ. Напримѣръ:

Винильный алкоголь и уксусный альдегидъ.	Аллильный алкоголь и пропіоновый альдегидъ.
C_2H_4O	C_3H_6O.

Декстрозъ и левюлозъ оба распространены въ растеніяхъ, во всѣхъ сладкихъ плодахъ, и являются здѣсь, безъ сомнѣнія, какъ продукты превращенія обыкновеннаго тростниковаго сахара, представляющаго смѣшанный ангидридъ обѣихъ глюкозъ, и дающаго, при соединеніи съ водою, смѣсь ихъ въ равныхъ количествахъ (такъ называемый превращенный сахаръ, sucre interverti):

Сахарозъ.



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 .$$

Такое превращенiе тростниковаго сахара происходитъ при нагрѣванiи съ кислотами и при другихъ различныхъ условiяхъ. Правая глюкоза образуется также присоединенiемъ воды изъ крахмала и гликогена (животнаго крахмала), при дѣйствiи разведенныхъ кислотъ; лѣвая глюкоза, такимъ же образомъ, происходитъ изъ крахмалоподобнаго вещества инулина, свойственнаго нѣкоторымъ растенiямъ, а галактозъ—изъ молочнаго сахара. Тѣ или другiя изъ этихъ глюкозъ получаются также изъ нѣкоторыхъ другихъ сахаристыхъ ангидридо-гидратовъ: мелезитозъ (изъ лиственницы) даетъ одну правую глюкозу, а мелитозъ (изъ манны растенiй рóда Eucalyptus)—смѣсь правой глюкозы и особаго сахаристаго вещества — эйкалина.

Декстрозъ, хотя въ меньшихъ количествахъ, чѣмъ въ растенiяхъ, встрѣчается во многихъ частяхъ животнаго организма. Онъ найденъ, какъ нормальная составная часть, въ крови, хилюсѣ, лимфѣ, въ печени и проч. Нормальная моча также содержитъ малое количество декстроза, а бóльшее количество его находится въ мочѣ дiабетовой (въ болѣзни Diabetes mellitus—сахарное мочеизнуренiе).

Декстрозъ, левюлозъ и галактозъ не летучи, обладаютъ чисто сладкимъ вкусомъ, легко растворяются въ водѣ, и труднѣе — въ алкоголѣ. Всѣ они легко подвергаются окисленiю и могутъ, поэтому, въ извѣстныхъ случаяхъ, возстановлять другiя вещества. Возстановленiе ими окиси мѣди въ закись, изъ растворовъ окисныхъ солей, въ присутствiи щелочи, (также возстановленiе солей висмута), особенно характеристично, и на этомъ основываются способы открытiя присутствiя глюкозъ и даже ихъ количественное опредѣленiе (пробы Trommer'a, Fehling'a, Barreswil'я, Böttger'a).—Случая правильнаго замѣщенiя водорода кислородомъ, въ глюкозахъ, не извѣстно, но частица ихъ, при окисленiи, обыкновенно подвергается болѣе глубокому измѣненiю, или даже распаденiю. Продуктами окисленiя, смотря по бóльшей или меньшей его энергiи, являются, изъ декстроза и левюлоза, кислоты сахарная, щавелевая или муравейная, а изъ галактоза также и кислота слизевая (муциновая), изомерная съ сахарной кислотой.

Правая и лѣвая глюкозы, подобноманниту и дульциту, способны терять воду при нагрѣванiи, производя при этомъ такъ называемые глюкозанъ и левюлозанъ. При болѣе сильномъ нагрѣванiи, теряется изъ этихъ веществъ новое количество воды, и происходятъ бурые, не кристаллическiе, растворимые въ водѣ

продукты, горькаго вкуса, извѣстные подъ общимъ названіемъ **карамеля**.

Дѣйствіемъ кислотъ получены изъ декстроза (такъ какъ эта реакція сопровождается потерею воды изъ его частицы) сложные эфиры глюкозана.

При дѣйствіи щелочей, водородъ водяныхъ остатковъ въ глюкозахъ можетъ замѣщаться металлами, а при продолжительномъ дѣйствіи значительнаго количества щелочи происходятъ измѣненія болѣе глубокія; изъ декстроза получается, такимъ образомъ, особая сложная мало извѣстная кислота **глюциновая**. Съ нѣкоторыми солями глюкозы могутъ соединяться; извѣстно, напр., соединеніе декстроза съ хлористымъ натріемъ. Эти соединенія могутъ быть уподоблены соединеніямъ разныхъ веществъ съ кристаллизаціонною водою.

Редуцировать глюкозы іодистоводородною кислотою, до сихъ поръ, не удавалось.

Вмѣстѣ съ описанными глюкозами можетъ быть поставленъ изомерный съ ними сахаристый алкоголь **фенозъ** $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$, искусственно полученный изъ бензола (Carius). Бензолъ можетъ соединяться съ хлорноватистой кислотой, образуя не полный хлорангидридъ $\left.\begin{matrix}C_6H_6Cl_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ (способный кристаллизоваться при температурѣ ниже $+10^\circ$ и расплывающійся на воздухѣ), который, при осторожномъ дѣйствіи углекислаго натра, даетъ фенозъ (при болѣе сильномъ дѣйствіи щелочей, реакція принимаетъ другое направленіе; см. § 175). Фенозъ аморфенъ, расплывается на воздухѣ, обладаетъ сладкимъ и вмѣстѣ острымъ вкусомъ. Онъ легко возстановляетъ окись мѣди въ щелочныхъ растворахъ, но, повидимому, не способенъ бродить. — Съ іодоводородной кислотой, изъ феноза и его не полнаго хлорангидрида, можно получить тѣло $C_6H_{13}J$ тожественное, какъ кажется, съ іодистымъ псейдогексиломъ, добываемымъ изъ маннита. Такъ какъ тѣло $C_6H_{13}J$ способно производить со щелочами углеводородъ C_6H_{12}, то является, слѣдовательно, возможность непрямаго перехода отъ углеводорода ароматическаго къ углеводороду ряда C_nH_{2n} [1]).

---

[1]) По предположенію нѣкоторыхъ химиковъ (Kekulé) къ шести-атомнымъ непредѣльнымъ спиртамъ, быть можетъ, принадлежитъ такъ называемая феноконовая кислота (см. трехатомныя кислоты). На основаніи этого предположенія формула ея будетъ $\left.\begin{matrix}C_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$.

Броженіе. 155. Особенно характеристична для глюкозъ способность ихъ растворовъ переходить въ броженіе, т. е. претерпѣвать, подъ вліяніемъ жизненнаго процесса низшихъ организмовъ (фермента), болѣе или менѣе сложныя разложенія — различныя, смотря по натурѣ фермента, зависящей, въ свою очередь, отъ тѣхъ условій, подъ которыми броженіе происходитъ. Бродятъ, правда, и нѣкоторыя другія сахаристыя (ангидридо-гидратныя) вещества, напр. тростниковый сахаръ, но тамъ броженіе развивается менѣе легко, и, распаденію на продукты броженія, предшествуетъ, повидимому, превращеніе въ глюкозы. — Понятно, что для броженія нужны условія, при которыхъ возможна жизнь организмовъ, т. е. средняя температура и присутствіе веществъ, необходимыхъ для питанія—фосфорнокислыхъ и азотистыхъ соединеній. Доступъ кислорода, напротивъ, не только здѣсь не необходимъ, но, можетъ быть, даже вреденъ: нѣкоторые изъ ферментовъ погибаютъ отъ его дѣйствія, другіе же, правда, развиваются въ прикосновеніи съ кислородомъ сильнѣе, но въ то же время ихъ измѣняющее дѣйствіе на сахаристое вещество ослабѣваетъ (Pasteur). Въ отсутствіи свободнаго кислорода, ферменты отнимаютъ, быть можетъ, кислородъ сахаристаго вещества и условливаютъ, такимъ образомъ, распаденіе; въ самомъ дѣлѣ, броженія нерѣдко сопровождаются превращеніями возстановительными—такими, при которыхъ являются тѣла, менѣе богатыя кислородомъ, или содержащія водорода болѣе, чѣмъ тѣ вещества, которыя подверглись броженію. Если условія для развитія фермента вполнѣ благопріятны, то броженіе совершается быстро, и когда все сахаристое вещество разложилось, то процессъ останавливается, но въ жидкости находится свѣже-образовавшійся ферментъ. Таково явленіе въ сахаристыхъ растительныхъ сокахъ, или въ растворѣ сахаристаго вещества, къ которому нарочно прибавлены фосфорнокислыя и азотистыя соединенія. Если, напротивъ, питательныхъ веществъ не достаетъ, а къ жидкости былъ прибавленъ ферментъ, то свѣжаго фермента не развивается, и броженіе происходитъ только до тѣхъ поръ, покамѣстъ еще не потухъ органическій процессъ въ прибавленномъ ферментѣ. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ условія для броженія благопріятны, но фермента искусственно не было внесено въ жидкость, онъ тѣмъ не менѣе происходитъ изъ зародышей, поступающихъ изъ воздуха (Pasteur), и въ этомъ смыслѣ нужно только прикосновеніе воздуха къ способной бродить жидкости, чтобы броженіе здѣсь на-

чалось. По этому же броженія не бываетъ, если жидкость, способная бродить, была подвергнута температурѣ 100°, обыкновенно достаточной для умерщвленія зародышей, и тотчасъ потомъ защищена отъ доступа воздуха.

Главнѣйшіе виды броженія, различные по ферменту и продуктамъ суть: спиртовое, молочное, бутириновое и слизевое броженія. Къ нимъ примыкаетъ уксусное броженіе.

Ферментъ спиртоваго броженія обыкновенно называется дрождями и представляетъ низшія растенія (пивныя дрожди несутъ названіе Cryptococcus cerevisiae или Torula cerevisiae). Нѣкоторые считаютъ ихъ, какъ и другіе растительные ферменты, не самостоятельнымъ растеніемъ, а спорами болѣе сложныхъ формъ, представляющихъ, въ полномъ развитіи — въ періодѣ фруктификаціи — разныя породы низшихъ грибовъ или плѣсени, напр., тѣ, которыя извѣстны подъ именемъ Oidium, Penicillium glaucum и проч. (Joly и Musset, H. Hoffmann). Это полное развитіе, если вѣрны сдѣланныя наблюденія, происходитъ, когда клѣткамъ фермента удается остаться на поверхности жидкости въ непосредственномъ соприкосновеніи съ атмосфернымъ воздухомъ.—Развитіе спиртоваго фермента удобно происходитъ въ слабо-кислыхъ средахъ. Главными продуктами являются здѣсь этильный алкоголь и угольная кислота, но вмѣстѣ съ ними всегда происходитъ еще немного глицерина и кислоты янтарной (Pasteur). При броженіи нѣкоторыхъ сахаристыхъ жидкостей, не представляющихъ раствора чистой глюкозы, образуются еще высшіе одноатомные (главнымъ образомъ первичные) алкоголи, пропильный, бутильный (при броженіи свекловичнаго сока), амильный (при приготовленіи вина изъ картофеля) и гексильный. На то, что иногда при броженіи могутъ образоваться и псейдоалкоголи, указываетъ присутствіе третичнаго псейдоалкоголя въ бутильномъ алкоголѣ броженія (Бутлеровъ).

Молочное броженіе зависитъ отъ особаго, также растительнаго фермента, развивающагося хорошо только въ нейтральныхъ жидкостяхъ. Въ самомъ дѣлѣ, какъ скоро жидкость сдѣлалась кисла, то это броженіе останавливается и начинается снова, если кислоту насытить; отсюда — необходимость прибавки мѣла или углекислаго цинка къ жидкостямъ, назначеннымъ для молочнаго броженія. Главнымъ продуктомъ молочнаго броженія является молочная кислота.

Бутириновое броженіе можетъ составлять вторую фазу пре-

вращенія глюкозы, вслѣдъ за молочнымъ броженіемъ. Оно обыкновенно начинается въ жидкости, въ которой окончилось молочное броженіе. Ферментомъ являются здѣсь, такъ называемые, вибріоны (Vibrio)—низшіе организмы, одаренные способностью двигаться и считаемые одними за животныхъ, другими за растенія. Продуктами бутириноваго броженія, кромѣ бутириновой кислоты, бываютъ углекислота и водородъ. Отдѣленіе послѣдняго здѣсь особенно характеристично.

Слизевое броженіе происходитъ дѣйствіемъ особаго растительнаго фермента и, преимущественно, въ сахаристыхъ жидкостяхъ, содержащихъ бѣлковыя вещества. Главные продукты этого броженія—углекислота, маннитъ (см. § 153) и камедистое вещество, дѣлающее жидкость слизистой, способной тянуться въ нити.

Уксусное броженіе представляетъ собственно процессъ окисленія этильнаго алкоголя въ уксусную кислоту, но — окисленія, совершающагося при помощи низшихъ растительныхъ организмовъ (Mycoderma aceti), которые играютъ эту роль, находясь не въ жидкости, а на ея поверхности. Они переносятъ, такимъ образомъ, на алкоголь кислородъ воздуха. Эта роль низшихъ растеній въ ацетификаціи объясняетъ, почему окисленіе алкогольной жидкости совершается лучше, если она содержитъ азотистыя вещества и фосфорнокислыя соединенія: тѣ и другія необходимы для питанія растенія, а окисленіе условливается именно этимъ послѣднимъ.

Надобно замѣтить, что полное тожество даже и такихъ ферментовъ, которые даютъ одинаковые продукты, но развиваются въ сахаристыхъ жидкостяхъ различнаго происхожденія, подлежитъ сомнѣнію. Въ самомъ дѣлѣ, ферментъ спиртоваго броженія, происходящаго въ виноградномъ сокѣ, и пивныя дрожди едва ли тожественны (Pasteur). Не всѣ глюкозы подвергаются броженію съ одинаковой легкостью: напр., декстрозъ бродитъ легче левюлоза, и если броженію подвергается смѣсь обоихъ (превращенный сахаръ), то въ извѣстный моментъ въ жидкости находится одинъ левюлозъ, потому что декстрозъ уничтоженъ броженіемъ. Возможность броженія въ жидкостяхъ, не заключавшихъ сначала сахаристыхъ веществъ, а содержащихъ крахмалистыя вещества, основывается на переходѣ ихъ въ глюкозы. Такъ, напр., въ мучномъ заторѣ, при винокуреніи, крахмалъ, дѣйствіемъ особаго вещества — такъ называемаго діастаза, заключающагося въ прибавляемомъ солодѣ, — даетъ глюкозу, которая потомъ, дрождями, приводится въ броженіе.

ВТОРАЯ ГРУППА.

Меркаптаны или сульфгидраты [1]) углеводородныхъ радикаловъ.

Общая характеристика меркаптановъ, способы ихъ полученія и наружныя свойства. 156. Меркаптаны или тіо-алкоголи представляютъ аналоги алкоголей, въ которыхъ кислородъ болѣе или менѣе замѣщенъ сѣрой. Точно также, какъ содержаніе воднаго остатка дѣлаетъ алкоголи, по химическому содержанію, до извѣстной степени, аналогами воды — остатокъ $(HS)'$, находящійся въ меркаптанахъ, придаетъ имъ нѣкоторое сходство съ сѣроводородомъ. Въ алкоголяхъ, за исключеніемъ алкоголей высшей атомности, замѣщеніе водорода металлами (образованіе металлическихъ алкоголятовъ) происходитъ, какъ и въ водѣ, только при дѣйствіи нѣкоторыхъ (щелочныхъ) металловъ, взятыхъ въ свободномъ состояніи, между тѣмъ какъ сѣроводородъ обладаетъ до нѣкоторой степени кислотнымъ характеромъ: водородъ его замѣщается металлами легко, при дѣйствіи металлическихъ окисловъ или солей. Точно также, и при тѣхъ же условіяхъ, замѣщается металлами и водородъ остатка $(HS)'$ въ меркаптанахъ. Происходящія такимъ образомъ соединенія, меркаптиды, соотвѣтствующія сульфгидратамъ металловъ $\left.\begin{matrix}H\\M\end{matrix}\right\}S$ и металлическимъ производнымъ алкоголей, часто отличаются характеристичною кристаллическою наружностью. По аналогіи съ алкоголями, для меркаптановъ можно ожидать и другихъ характеристичныхъ для алкоголей двойныхъ разложеній — образованія эфировъ, т. е. за-

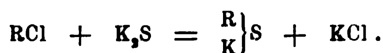
[1]) Сульфгидраты — вещества, содержащія сѣроводородный остатокъ $(HS)'$, соотвѣтствующій водяному остатку. Тѣла, аналогичныя кислороднымъ соединеніямъ, но заключающія вмѣсто кислорода сѣру, называются также тіо-соединеніями.

мѣщенія водорода остатка $(HS)'$ углеводородными, или углеводородокислородными радикалами и замѣщеніе самаго остатка $(HS)'$ галоидами; — но эти отношенія меркаптановъ еще не изслѣдованы. — Сѣра, присутствующая въ меркаптанахъ, вводитъ въ нихъ и свою другую характеристическую особенность. Содержась, въ большинствѣ случаевъ, какъ двуатомный элементъ, она обнаруживаетъ, въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ, атомность высшую: въ сѣрнистомъ ангидридѣ, сѣра является четырехатомною, а въ сѣрномъ ангидридѣ—шести-атомною.—Эту высшую атомность удерживаетъ сѣра и въ меркаптанахъ; они обладаютъ способностью, при дѣйствіи окисляющихъ реагентовъ, соединяться съ кислородомъ, при чемъ, на каждый пай сѣры, присоединяется три пая кислорода, и происходятъ кислыя вещества, принадлежащія къ числу такъ называемыхъ сульфо-производныхъ (ср. § 78).

Всѣ вообще предѣльные меркаптаны легко получаются двойными разложеніями, при дѣйствіи галоидныхъ производныхъ на сульфгидратъ калія $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$. При этомъ, вмѣсто каждаго пая галоида, становится остатокъ $(HS)'$, но такъ какъ образовавшійся меркаптанъ обыкновенно дѣйствуетъ далѣе на металлическій сульфгидратъ, образуя свое металлическое производное, то сульфгидратъ калія долженъ быть употребленъ въ избыткѣ. Обозначая вообще чрезъ R группу какого бы то ни было состава, соединенную съ галоидомъ, напр., съ хлоромъ, реакція можетъ быть выражена уравненіемъ:

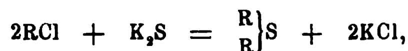
$$RCl + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}R\\K\end{matrix}\right\}S + KCl + H_2S \text{ [1]}.$$

[1] При употребленіи, вмѣсто сульфгидрата, сѣрнистаго калія K_2S, въ количествѣ не менѣе одной частицы на каждый пай галоида, содержащагося въ частицѣ галоиднаго производнаго, вѣроятно, можно получить реакцію:



$$RCl + K_2S = \left.\begin{matrix}R\\K\end{matrix}\right\}S + KCl.$$

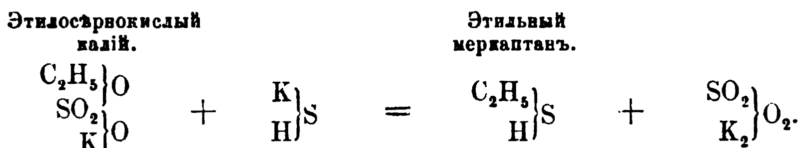
При избыткѣ галоиднаго производнаго, происходитъ образованіе тіо-ангидрида (тіо-эѳиръ):



$$2RCl + K_2S = \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S + 2KCl,$$

и это заставляетъ предполагать, что, дѣйствуя на металлическое производное меркаптана галоиднымъ производнымъ, можно получать тіо-эѳиры также, какъ эѳиры алкоголей получаются двойнымъ разложеніемъ металлическихъ производныхъ алкоголей съ галоидными производными.

Одноатомные меркаптаны были получаемы также дѣйствіемъ сульфгидрата калія на кислые эфиры сѣрной кислоты. Напримѣръ:



Этилосѣрнокислый калій. — Этильный меркаптанъ.

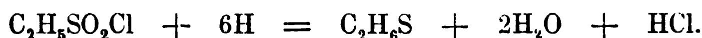
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\SO_2\end{matrix}\right\}O \left.\begin{matrix}\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Меркаптаны, вмѣстѣ съ другими углеродистыми соединеніями, содержащими сѣру, дѣйствующую двумя единицами сродства, отличаются характеристичнымъ, непріятнымъ, вонючимъ запахомъ, имѣющимъ нѣсколько луковый оттѣнокъ и способность легко сообщаться и сохраняться упорно. Они, обыкновенно, жидки и почти не растворимы въ водѣ.

Одноатомные меркаптаны. 157. Изъ числа одноатомныхъ предѣльныхъ меркаптановъ изслѣдованы, болѣе или менѣе, меркаптаны мэтильный $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}S$, этильный $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$, амильный $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}S$, гексильный $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}S$ и цетильный $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}S$. Первые четыре жидки, а цетильный представляетъ, при обыкновенной температурѣ, твердое кристаллическое вещество. Меркаптаны, вообще, летучѣе соотвѣтствующихъ алкоголей, хотя далеко не на столько, на сколько сѣроводородъ летучѣе воды: мэтильный меркаптанъ кипитъ при 21°, этильный—при 36°, амильный—при 120° [1].—Цетильный меркаптанъ плавится при 50°,5.—Изъ металлическихъ производныхъ меркаптановъ—меркаптидовъ, наиболѣе изслѣдованы этильные, а изъ нихъ, преимущественно, характеристиченъ ртутный (окисный) меркаптидъ, $\left.\begin{matrix}2C_2H_5\\Hg''\end{matrix}\right\}S_2$, бѣлое кристаллическое вещество, не растворимое въ водѣ, растворимое въ алкоголѣ, плавящееся около 87°. Образованіе его происходитъ легко, и съ значительнымъ отдѣленіемъ теплоты, при дѣйствіи окиси ртути $Hg''O$ на меркаптанъ.—При окисленіи, одноатомные мер-

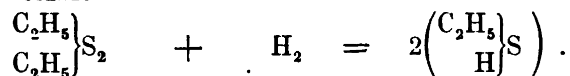
[1]) Интересно то обстоятельство, что простѣйшіе меркаптаны менѣе летучи, чѣмъ сѣроводородъ, между тѣмъ какъ соотвѣтствующіе простѣйшіе алкоголи болѣе летучи, чѣмъ вода; и тѣмъ не менѣе, между меркаптанами и сѣроводородомъ наблюдается такое же соотношеніе, какое между алкоголями и водою (Cahours).

каптаны присоединяютъ три пая кислорода; такимъ образомъ, кислота, получаемая изъ этильнаго меркаптана, имѣетъ эмпирическую формулу $C_2H_6SO_3$. Интересно, что дѣйствіемъ на хлорангидридъ этой кислоты $C_2H_5SO_2Cl$ выдѣляющагося водорода, можетъ быть полученъ опять этил-меркаптанъ:



$$C_2H_5SO_2Cl + 6H = C_2H_6S + 2H_2O + HCl.$$

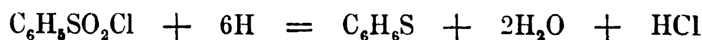
Вліяніемъ того же реагента, можетъ онъ еще происходить, подобно нѣкоторымъ непредѣльнымъ меркаптанамъ, изъ двусѣрнистаго этила:



Двусѣрнистый этилъ.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + H_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right).$$

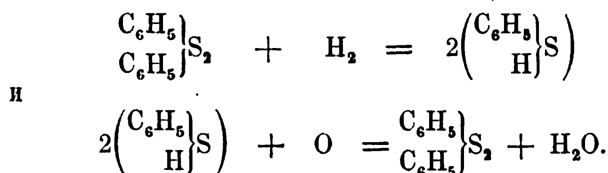
Меркаптаны вторичныхъ и третичныхъ предѣльныхъ алкоголей до сихъ поръ не были получаемы, а изъ числа непредѣльныхъ меркаптановъ извѣстны: меркаптанъ аллильный $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ и меркаптаны фенильный $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S$, бензильный $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S$ (Яворскій), ксилильный $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}S$ (Yssel de Schepper) и нафтильный $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}S$ (Schertel).—Аллильный меркаптанъ, по виду, запаху и другимъ свойствамъ, сходенъ съ предѣльными; онъ получается, подобно имъ, дѣйствіемъ іодистаго аллила на сульфгидратъ калія,—также какъ они, легко даетъ ртутный меркаптидъ, легко окисляется азотною кислотою въ особую кислоту; кипитъ при 90°. Что касается фенил-меркаптана, то, по всей вѣроятности, и онъ можетъ образоваться двойнымъ разложеніемъ, но до сихъ поръ его приготовляли только возстановленіемъ изъ сульфохлористаго производнаго (хлорангидрида) $C_6H_5SO_2Cl$ (Vogt). Превращеніе это соотвѣтствуетъ тому, которымъ, какъ сейчасъ было упомянуто, можетъ получаться и меркаптанъ этильный. Реакція



$$C_6H_5SO_2Cl + 6H = C_6H_6S + 2H_2O + HCl$$

происходитъ удобно при дѣйствіи цинка и слабой сѣрной кислоты.—Подобнымъ же образомъ, можетъ получаться фенилмеркап-

танъ и изъ двусѣрнистаго фенила $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$, въ который онъ обратно переходитъ при слабомъ окисленіи, даже—при дѣйствіи кислорода воздуха на растворъ его въ алкоголѣ, насыщенномъ аммiакомъ:

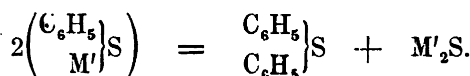


$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + H_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right)$$

и

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right) + O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + H_2O.$$

Фенил-меркаптанъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую около 165°, обладающую весьма сильнымъ непріятнымъ запахомъ и нѣсколько ѣдкими свойствами. Металлическія производныя фенил-меркаптана получаются легко, а въ особенности энергично, почти со взрывомъ, дѣйствуетъ онъ на сухую окись ртути. Если фенильные меркаптиды, именно свинцовое производное, подвергать сухой перегонкѣ, то при этомъ происходитъ сѣрнистый фенилъ (фенильный тіо-эфиръ) (Kekulé и Struch):

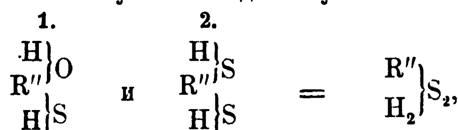


$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\M'\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S + M'_2S.$$

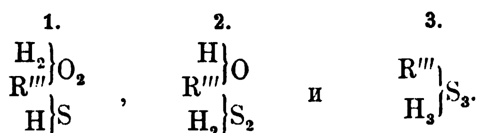
Совершенно соотвѣтственно фенильному меркаптану, могутъ быть получены и другіе упомянутые ароматическіе меркаптаны, изъ которыхъ бензильный (метабензильный) отличается способностью легко кристаллизоваться. Другой бензил-меркаптанъ, изомерный съ предыдущимъ, жидокъ, кипитъ при 194°—195°, получается двойнымъ разложеніемъ хлоро- или бромо-толуола съ сульфгидратомъ калія (Märcker) [1]). Также и нафтильный меркаптанъ получается изъ производнаго $C_{10}H_7SO_2Cl$. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 285°; съ металлическими окислами даетъ меркаптиды, а окисленіемъ превращается въ кристаллическій двусѣрнистый нафтилъ $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}S_2$ (Schertel).

[1]) Если имѣть въ виду изомерію однохлоренныхъ толуоловъ и алкоголей $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$, то изомерія бензил-меркаптановъ становится легко понятною; не трудно видѣть также, что и метабензил-меркаптанъ, вѣроятно, можетъ быть полученъ двойнымъ разложеніемъ (если таковое удастся) опредѣленнаго видоизмѣненія одноіодированнаго толуола съ сульфгидратомъ калія.

Многоатомные меркаптаны. 158. Про описанные меркаптаны—сульфгидраты одноатомныхъ углеродистоводородныхъ радикаловъ можно, по справедливости, сказать, что они относятся къ алкоголямъ также, какъ сѣроводородъ къ водѣ, но если углеродистоводородный радикалъ многоатоменъ, то, кромѣ случая соединенія его, до полнаго насыщенія, съ сѣроводородными остатками, является еще возможность соединенія, частью съ остатками водяными, частью съ остатками сѣроводородными. Такъ, для двуатомнаго радикала R″ могутъ быть два случая:



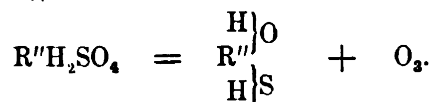
а для трехатомнаго радикала R‴ — три случая:



Тіоалкоголи, заключающіе, кромѣ сѣроводородныхъ, еще водяные остатки, встанутъ между алкоголями, и тѣми тіоалкоголями, въ которыхъ кислорода болѣе нѣтъ; они будутъ, съ одной стороны, аналогами воды, съ другой—аналогами сѣроводорода.—Очевидно, что постепенность перехода отъ алкоголя къ полному меркаптану будетъ явленіе, условливаемое самой многоатомной натурой радикала и подобное постепенному переходу многоатомныхъ алкоголей, чрезъ хлорангидриды, еще заключающіе водяной остатокъ, къ хлорангидридамъ полнымъ, представляющимъ галоидное соединеніе углеводородныхъ радикаловъ и т. п. (см. §§ 142 и 148).

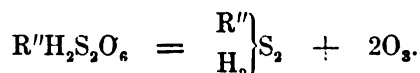
Такъ какъ легкая замѣщаемость металлами принадлежитъ въ меркаптанахъ водороду, соединенному съ сѣрою (водороду остатка HS), то понятно, что въ многоатомныхъ меркаптанахъ болѣе или менѣе полныхъ, число легко замѣщаемыхъ металломъ паевъ водорода соотвѣтствуетъ числу паевъ сѣры. Съ другой стороны, ясно, что числомъ паевъ сѣры необходимо должно условливаться и количество паевъ кислорода (три пая кислорода на 1 пай сѣры), которые могутъ присоединяться къ меркаптану при окисленіи. Въ самомъ дѣлѣ, въ меркаптанѣ $\left.\begin{matrix}H\\R''\end{matrix}\right\}O \; \left.H\right\}S$, одинъ пай во-

дорода будетъ легко замѣщаться металломъ, а при окисленіи, такой меркаптанъ дастъ тѣло:



$$R''H_2SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\R''\\H\end{matrix}\right. \begin{matrix}\}O\\ \\ \}S\end{matrix} + O_2.$$

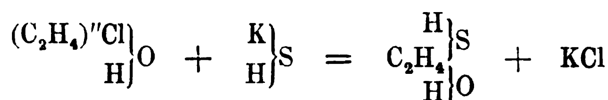
Въ меркаптанѣ $\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$, оба пая водорода окажутъ склонность къ металлическому замѣщенію, при окисленіи же, получится изъ него тѣло:



$$R''H_2S_2O_6 = \left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2 + 2O_2.$$

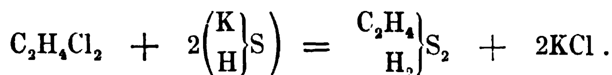
Изъ числа многоатомныхъ меркаптановъ изслѣдованы только меркаптаны этиленные, соотвѣтствующіе этилен-гликолу, и меркаптаны глицерильные, соотвѣтствующіе пропилглицерину. Всѣ они получаются двойными разложеніями соотвѣтствующихъ хлорангидридовъ съ избыткомъ сульфгидрата калія въ алкогольномъ растворѣ:

1-й хлорангидридъ этилен-гликола. — **1-й тіо-гликолъ.**



$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''Cl\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}H\}S\\C_2H_4\\H\}O\end{matrix} + KCl$$

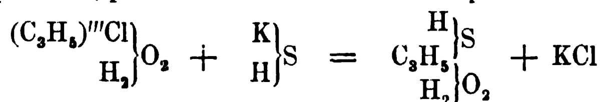
Хлористый этиленъ 2-й хлорангидридъ этилен-гликола. — **2-й тіо-гликолъ.**



$$C_2H_4Cl_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_2 + 2KCl.$$

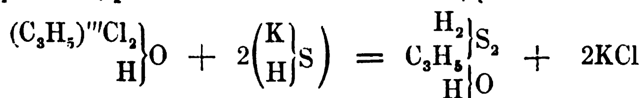
Точно также:

1-й хлорангидридъ пропилглицерина. — **1-й тіо-глицеринъ.**



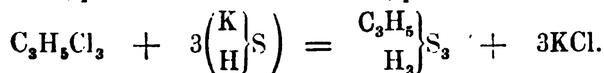
$$\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''Cl\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}H\}S\\C_3H_5\\H_2\}O_2\end{matrix} + KCl$$

2-й хлорангидридъ пропилглицерина. — **2-й тіо-глицеринъ.**



$$\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''Cl_2\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right) = \begin{matrix}H_2\}S_2\\C_3H_5\\H\}O\end{matrix} + 2KCl$$

3-й хлорангидридъ пропилглицерина. — **3-й (полный) тіо-глицеринъ.**



$$C_3H_5Cl_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}S_3 + 3KCl.$$

Всѣ эти многоатомные, полные и не полные, тіо-алкоголи представляютъ жидкости, одаренныя непріятнымъ запахомъ. Они даютъ металлическія производныя, согласно общему правилу, выраженному выше. Что касается до окисленія ихъ, то первый и второй тіо-гликолы присоединяютъ, какъ сказано, первый—три, а второй шесть паевъ кислорода; первый тіо-глицеринъ также соединяется съ тремя паями кислорода, а второй и третій тіо-глицерины, вмѣстѣ съ окисленіемъ, претерпѣваютъ потерю воды или сѣроводорода, такъ что получаются не самыя сульфо-кислоты, которыя предсказываетъ теорія, а ихъ неполные, болѣе или менѣе сложные, ангидриды, въ частицѣ которыхъ находятся связанными посредствомъ кислорода, нѣсколько группъ C_3H_5.

ТРЕТЬЯ ГРУППА.

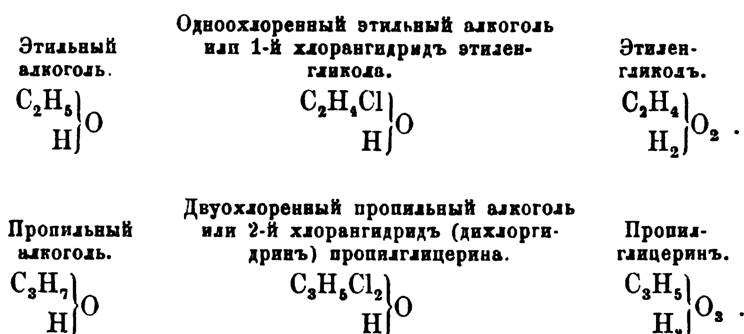
Галоидныя производныя и нитропроизводныя алкоголей.

Галоидныя производныя алкоголей вообще. 159. Дѣйствіе хлора и брома на алкоголи изслѣдовано довольно мало и — только на алкоголи одноатомные (ср. § 119 а). Вообще замѣчено, что первичные алкоголи не даютъ при этомъ прямыхъ продуктовъ замѣщенія. Обладая способностью легко терять водородъ и превращаться въ альдегиды, они прежде всего претерпѣваютъ это превращеніе, такъ что при дальнѣйшемъ дѣйствіи, напр., хлора, получается охлоренный альдегидъ. Въ то же время, реакція усложняется здѣсь, съ одной стороны, тѣмъ, что хлороводородная кислота, вліяя на алкоголь, производитъ хлорангидридъ алкоголя, и, съ другой стороны, образующаяся, при этой послѣдней реакціи, вода, отдаетъ свой водородъ хлору, а кислородомъ содѣйствуетъ окисленію алкоголя.

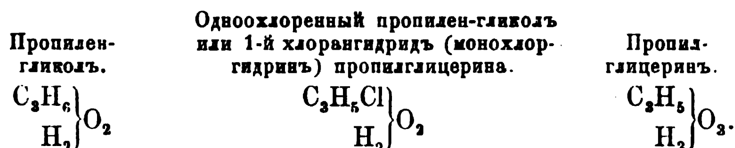
Вторичные алкоголи, какъ тѣла, также способныя къ потерѣ водорода и переходу въ кетоны, вѣроятно, будутъ давать, при дѣйствіи хлора, продукты охлоренія кетоновъ. Что же касается до третичныхъ алкоголей, то можно предполагать, что они способны охлоряться и обромляться. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь всѣ паи водорода въ радикалѣ соединены съ углемъ, не имѣющимъ прямой связи съ водянымъ остаткомъ, и должны приближаться, по своему химическому характеру, къ водороду углеводородовъ, а въ этихъ послѣднихъ замѣщеніе водорода галоидами легко удается. Если бы фенолы оказались дѣйствительно алкоголями третичными (ср. § 140), то соображеніе это подтверждалось бы и фактами: водородъ феноловъ легко подвергается замѣщенію хлоромъ и бромомъ.

Если прямое замѣщеніе водорода галоидами въ тѣхъ или другихъ алкоголяхъ и не удается, то, тѣмъ не менѣе, могутъ быть

получены тѣла, которыя относятся къ этимъ алкоголямъ — и притомъ не только къ одноатомнымъ, но и къ алкоголямъ бóльшей атомности — какъ галоидныя производныя: это — не полные галоидангидриды алкоголей атомности болѣе высокой. Взглядъ на формулы легко уяснитъ эти отношенія:



Подобнымъ же образомъ будетъ существовать и слѣдующее отношеніе:



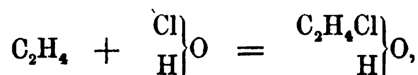
Что такія отношенія существуютъ не только въ формулахъ, но и на дѣлѣ — это доказывается возможностью полученія изъ этихъ не полныхъ галоидангидридовъ, какъ тѣхъ алкоголей, которыхъ галоидангидридами они являются, такъ и тѣхъ, къ которымъ они относятся, какъ продукты охлоренія: дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода изъ хлоргидрина этилен-гликола получается, напр., этильный алкоголь, а изъ монохлоргидрина глицериннаго — пропилен-гликолъ.

Галоидныя производныя предѣльныхъ алкоголей. 160. Изъ числа галоидныхъ производныхъ предѣльныхъ алкоголей изслѣдованы только не многія, и болѣе другихъ извѣстны тѣ именно, которыхъ формулы приведены выше. Всѣ они, вообще, получены чрезъ замѣщеніе въ алкоголяхъ высшей атомности водянаго остатка галоидомъ. Краткое описаніе этихъ главнѣйшихъ производныхъ можетъ достаточно указать на ихъ полученіе, свойства и отношенія.

Хлоргидринъ этилен-гликола, или одноохлоренный этильный алкоголь приготовляется нагрѣваніемъ гликола съ соляной кислотой (Wurtz):

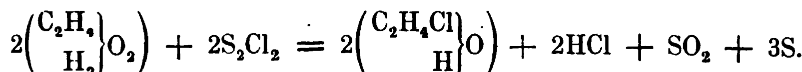
$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + HCl = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O,$$

или соединеніемъ этилена (ср. § 109) съ кислотой хлорноватистой (Carius):



$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O,$$

или, наконецъ, дѣйствіемъ полухлористой сѣры на гликолъ (Carius):



$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2S_2Cl_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2HCl + SO_2 + 3S.$$

Вещество это представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 128° и способную смѣшиваться съ водою. При дѣйствіи сухого ѣдкаго кали, оно даетъ окись этилена C_2H_4O (см. § 145), и съ различными веществами можетъ вступать въ двойныя разложенія, вымѣнивая свой хлоръ на различныя одноатомныя группы. Отвѣчающій ему іодгидринъ $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}O$ въ не совсѣмъ чистомъ видѣ можетъ быть полученъ дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на этилен-гликолъ (Simpson). Удобнѣе и въ болѣе чистомъ состояніи получается это вещество двойнымъ разложеніемъ хлоргидрина съ іодистымъ каліемъ, при нагрѣваніи (Бутлеровъ и Осокинъ). Іодгидринъ этилен-гликола представляетъ тяжелую, безцвѣтную или желтоватую жидкость, обладающую своеобразнымъ ѣдкимъ запахомъ и не перегоняющуюся безъ разложенія, при обыкновенномъ давленіи. При дѣйствіи ѣдкаго кали онъ даетъ также окись этилена.—По полученію и по свойствамъ, примыкаютъ къ хлоргидрину гликола и высшіе его гомологи.

Хлоргидрины (не полные хлорангидриды) пропилглицерина представляютъ другой, довольно хорошо извѣстный, относящійся сюда примѣръ. Монохлоргидринъ глицерина или одноохлоренный пропилен-гликолъ получается дѣйствіемъ соляной кислоты на глицеринъ, при нагрѣваніи. Онъ представляетъ жидкость, растворимую въ водѣ, въ винномъ алкоголѣ и въ эфирѣ (этильномъ), кипящую при 228°. — Дихлоргидринъ глицерина или двуохлоренный пропильный алкоголь приготовляется,

кромѣ дѣйствія соляной кислоты на глицеринъ, еще обработкой глицерина пятихлористымъ фосфоромъ или хлористою сѣрою. Онъ можетъ быть полученъ также присоединеніемъ соляной кислоты къ ангидриду монохлоргидрина—къ такъ называемому эпихлоргидрину $C_3H_5OCl = \left(\begin{matrix} C_3H_5Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 - H_2O \Big)$.

Подобнымъ же образомъ могутъ происходить охлоренныя производныя, дѣйствіемъ соляной кислоты на алкоголи болѣе высокой атомности — на маннитъ и проч. (Berthelot). При этомъ, однако же, происходитъ обыкновенно и потеря воды (ср. § 153), такъ что получаются хлоргидрины алкогольныхъ ангидридовъ, соотвѣтствующіе только что упомянутому эпихлоргидрину глицерина.

Галоидныя производныя непредѣльныхъ алкоголей. Изъ числа непредѣльныхъ алкоголей, галоидныя производныя извѣстны, по преимуществу, для феноловъ, изъ которыхъ они получаются прямымъ замѣщеніемъ водорода при дѣйствіи галоида. — Количество паевъ водорода, подвергающагося замѣщенію, можетъ быть здѣсь весьма значительно. Такъ, напр., для фенильнаго фенола извѣстны дву-, трех- и пяти-охлоренныя, одно-, дву- и трех-обромленныя производныя. Нѣкоторыя изъ нихъ, съ меньшимъ содержаніемъ галоида, жидки при обыкновенной температурѣ, а остальныя тверды и способны кристаллизоваться. Присутствіе значительнаго количества галоида условливаетъ довольно рѣзкій кислотный характеръ водорода водянаго остатка — придаетъ ему способность легко вымѣниваться на металлы, при дѣйствіи щелочей. Такимъ образомъ, въ одно- и дву-галоидныхъ производныхъ, этотъ характеръ не выражается еще ясно, между тѣмъ какъ трех-охлоренный и трех-обромленный фенолы представляютъ настоящія кислоты (ср. § 140). Подобнымъ же образомъ относятся къ галоидамъ и другіе фенолы; для тимола извѣстны, напр., кристаллическія трех- и пяти-охлоренныя производныя.

Между галоидными производными значительной непредѣльности можно замѣтить также семи-охлоренный холестеринъ — твердое вещество, получаемое продолжительнымъ дѣйствіемъ хлора на холестеринъ.

160a. Что же касается до іодозамѣщенныхъ феноловъ, то они могутъ быть получены, какъ и іодопроизводныя бензола, прямымъ дѣйствіемъ одной іодноватой кислоты или іодноватой кислоты и іода (Körner). Для нихъ извѣстны случаи изомеріи (ср. § 147),

объясняющіеся различнымъ химическимъ значеніемъ водородныхъ паевъ въ бензолѣ. Для одно-іодированнаго фенола $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\H\end{matrix}\right\}O$ въ настоящее время извѣстны три изомера. Способность іода въ іодо-замѣщенныхъ фенолахъ вымѣниваться на водяной остатокъ, даетъ возможность переходить отъ нихъ къ различнымъ изомернымъ многоатомнымъ фенолам (оксифеноламъ).

Нитропроизводныя алкоголей. 161. Окисляющая способность группы $(NO_2)'$ и легкая окисляемость предѣльныхъ алкоголей, въ большинствѣ случаевъ, препятствуютъ полученію изъ нихъ настоящихъ нитропроизводныхъ — такихъ, гдѣ группа NO_2 соединена непосредственно, своимъ азотнымъ сродствомъ, съ углемъ радикала. Только изъ феноловъ, легко охлоряющихся и обромляющихся, удобно получаются и настоящія нитропроизводныя, между тѣмъ какъ, такъ называемыя, нитро-вещества, получаемыя изъ алкоголей, дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты въ холодѣ, вообще могутъ считаться азотнокислыми сложными эфирами этихъ алкоголей, т. е. веществами, гдѣ группа NO_2 замѣстила не водородъ радикала (водородъ, соединенный непосредственно съ углемъ), а водородъ водянаго остатка, или — что все равно — гдѣ она связана съ углемъ алкогольнаго радикала посредственно, помощью кислородныхъ паевъ.

Такія азотнокислыя производныя (сложные эфиры азотной кислоты), также какъ и азотистокислыя производныя (см. § 124), вообще довольно хорошо характеризуются ихъ отношеніемъ къ водороду въ состояніи выдѣленія. Между тѣмъ какъ въ настоящихъ нитропроизводныхъ, группа NO_2 превращается, этимъ дѣятелемъ, въ группу NH_2, азотъ которой остается по прежнему соединеннымъ съ углемъ — въ производныхъ азотнокислыхъ, группа $(NO_2)'$ замѣщается (подобно группѣ $(NO)'$ въ производныхъ азотистокислыхъ) водородомъ. Такимъ образомъ, водяной остатокъ, котораго водородъ былъ замѣщенъ этой группой, возраждается, и снова происходитъ алкоголь, давшій начало азотнокислому производному (ср. § 126).

Къ этимъ послѣднимъ, т. е. къ числу сложныхъ эфировъ (къ группѣ ангидридовъ) должны быть причислены производныя предѣльныхъ алкоголей различной атомности, напр., тѣ, которыя извѣстны подъ именемъ нитроглицерина, нитроманнита и т. п.

Что касается нитропроизводныхъ фенольныхъ, то число за-

*

мѣщенныхъ паевъ водорода можетъ быть здѣсь довольно различно, и простирается обыкновенно отъ одного до трехъ.—При нитрованіи фенильнаго фенола, первыми продуктами являются два изомерныхъ вещества (ср. § 140)—нитрофенолъ и изонитрофенолъ [1]) (Fritzsche); далѣе извѣстенъ двунитрофенолъ, а болѣе всѣхъ изслѣдованъ тринитрофенолъ $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\H\end{matrix}\right\}O$ (тринитрокарболовая кислота, пикриновая кислота, пикриноазотная кислота, угле-азотная кислота, Вельтерова горечь). Всѣ эти продукты могутъ быть получены болѣе или менѣе энергичнымъ дѣйствіемъ азотной кислоты на фенолъ, всѣ обладаютъ кислыми свойствами и легко кристаллизуются. Тринитрофенолъ, отличающійся сильно горькимъ вкусомъ, ярко-желтымъ цвѣтомъ и значительной красящей способностью, получается не рѣдко, какъ продуктъ обработки азотной кислотой различныхъ азотистыхъ соединеній — индиго, шелка, нѣкоторыхъ смолистыхъ веществъ, напр. роснаго ладона, сабура (Aloë soccotrina), смолы растенія Xanthorrhoea hastilis. — Со щелочами, тринитрофенолъ окрашивается въ желто-бурый цвѣтъ, производя соли, способныя разлагаться со взрывомъ, при нагрѣваніи. Возстановляющіе реагенты превращаютъ или нѣкоторыя изъ группъ, или всѣ три группы NO_2, находящіяся въ тринитрофенолѣ, въ амміакальные остатки NH_2. — Первый случай — образованіе такъ называемой пикраминовой кислоты $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)\\H\end{matrix}\right\}O$ — имѣетъ мѣсто при дѣйствіи сѣрнистаго аммонія, — второй, сопровождаемый и замѣщеніемъ водянаго остатка водородомъ — при дѣйствіи іодоводородной кислоты (іодистаго фосфора и воды). Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, результатомъ реакціи является іодистоводородный пикротріаминъ (трех-іодистый пикротріаммоній) $C_6H_3(NH_2)_3,3HJ$.

Тринитрованныя производныя, соотвѣтствующія тринитрофенолу, извѣстны также и для феноловъ крессильнаго, флорильнаго и тимильнаго.—Подвергая фенолы охлоряющему или обромляющему и нитрующему дѣйствію, можно получать также смѣшанныя хлоронитрованныя или бромонитрованныя производныя.

---

[1]) Изомерія мононитробензильныхъ алкоголей $\left.\begin{matrix}C_7H_6(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}O$, которая предугадывалась теоретически (ср. § 123), въ настоящее время подтверждена уже и фактически (Beilstein и Kuhlberg).

ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА.

Кислоты или гидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

Общая характеристика кислотъ; ихъ атомность и основность. 162. Многія гидратныя вещества обладаютъ способностью, при дѣйствіи щелочей, вымѣнивать водородъ своихъ водяныхъ остатковъ на металлъ. Способность эта замѣчается и въ нѣкоторыхъ гидратахъ углеводородныхъ радикаловъ (сахаристыхъ веществахъ, фенолахъ), но она въ особенности принадлежитъ тѣламъ, въ составѣ простаго радикала которыхъ присутствуетъ кислородъ, и потому собственно этимъ послѣднимъ, обладающимъ обыкновенно кислымъ вкусомъ, прилагается названіе кислотъ.

Такъ какъ, съ одной стороны, удается получать кислоты синтетически, соединяя углеводородные радикалы съ группою $\left((CO)''HO\right)'$, съ другой — кислоты, при извѣстныхъ разложеніяхъ (напр., при электролизѣ, ср. §§ 106, 108 и 110), даютъ углеводородистыя группы, которыя, по составу своему, представляютъ кислоту, потерявшую $\left((CO)''HO\right)'$, то приходится заключить, что кислотный характеръ — способность легко вымѣнивать свой водородъ на металлъ — принадлежитъ водянымъ остаткамъ, непосредственно соединеннымъ съ окисленнымъ углеродомъ CO. Заключеніе это совершенно согласуется и съ тѣмъ обстоятельствомъ, что когда число водяныхъ остатковъ, содержащихся въ кислотѣ, превышаетъ число паевъ кислорода, находящихся въ ея простомъ радикалѣ, то кислотнымъ характеромъ являются одаренными не всѣ водяные остатки, а опредѣленное число ихъ, равное числу паевъ радикальнаго кислорода (ср. § 142). Остальные водяные остатки удерживаютъ тогда характеръ алкогольный — тотъ, который свойственъ имъ, когда они соединены съ углеводородными

группами (съ гидрогенизированнымъ углеродомъ), какъ это бываетъ въ алкоголяхъ.

Само собою разумѣется, что могутъ встрѣчаться и такіе случаи, гдѣ число паевъ радикальнаго кислорода превышаетъ число водяныхъ остатковъ, соединенныхъ съ кислородомъ, или — такіе, гдѣ водяной остатокъ, не смотря на присутствіе кислорода въ радикалѣ, имѣетъ характеръ алкогольный, потому что не связанъ прямо съ окисленнымъ паемъ угля. Вещества подобнаго химическаго строенія, въ которыхъ кислородъ не весь прямо вліяетъ на химическій характеръ водяныхъ остатковъ, или не вліяетъ на него вовсе, приближаются къ ангидридамъ — тѣламъ, гдѣ есть кислородъ, но нѣтъ водяныхъ остатковъ, и должны быть причислены къ группѣ ангидридо-гидратовъ.

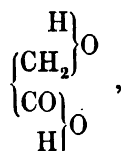
Такимъ образомъ, къ группѣ гидратовъ окси-углеводородныхъ радикаловъ или къ кислотамъ причислятся вещества, въ которыхъ число паевъ окисленнаго углерода въ радикалѣ не превышаетъ числа водяныхъ остатковъ, а равняется ему или менѣе его, и въ которыхъ есть водяные остатки, соединенные съ окисленнымъ углемъ.

163. Для обозначенія, вообще, числа водяныхъ остатковъ, присутствующихъ въ кислотахъ, употребляется то же слово, какъ и для алкоголей — атомность, между тѣмъ какъ количество водяныхъ остатковъ, обладающихъ кислотнымъ характеромъ, называютъ основностью кислоты; а такъ какъ общее число водяныхъ остатковъ можетъ превышать число водяныхъ остатковъ кислотныхъ, то приходится дѣлать различіе между кислотами по ихъ атомности и ихъ основности. Оба термина, очевидно, будутъ равнозначащи для кислотъ съ однимъ водянымъ остаткомъ (моногидратовъ): онѣ всегда будутъ одноатомны и одноосновны, между тѣмъ какъ двуатомныя кислоты могутъ быть одноосновны или дву-основны, трехатомныя — одно-, дву- и трех-основны и т. д.

То, что сказано было (см. § 127) объ алкоголяхъ, относительно аналогіи реакцій ихъ съ реакціями воды, прилагается и къ кислотамъ, какъ и вообще ко всѣмъ гидратнымъ веществамъ, но радикальный кислородъ даетъ здѣсь водороду кислотныхъ водяныхъ остатковъ, а также и паямъ галоидовъ, когда эти являются соединенными съ окисленнымъ углемъ (въ галоидангидридахъ кислотъ), особую подвижность — способность замѣщаться. Эта способность выражается у кислотъ въ образованіи солей и слож-

ныхъ эфировъ — въ замѣщеніи, какъ сказано выше, воднаго водорода металлами и алкогольными радикалами, а у кислотныхъ галоидангидридовъ (см. галоидныя производныя альдегидовъ) — въ ихъ легкой разлагаемости водою, при чемъ галоидъ замѣщается водянымъ остаткомъ, и получается снова та кислота, которой принадлежалъ радикалъ, бывшій въ соединеніи съ галоидомъ. Понятно, что количество паевъ водорода, участвующихъ въ этихъ характеристичныхъ для кислотъ реакціяхъ замѣщенія, указываетъ основность кислоты, а количество водородныхъ паевъ, участвующихъ въ такихъ замѣщеніяхъ, которыя имѣютъ мѣсто не только для кислотъ, но и для алкоголей, опредѣляетъ ея атомность.

Такимъ образомъ, напр., въ кислотѣ гликоловой $C_2H_4O_3$, при дѣйствіи щелочей, замѣщается металломъ одинъ пай вододорода, а при дѣйствіи пятихлористаго фосфора — реагента, который какъ съ алкоголями, такъ и съ кислотами, даетъ замѣщеніе водянаго остатка хлоромъ — изъ нея происходитъ хлорангидридъ $C_2H_2OCl_2$. Этотъ послѣдній, при дѣйствіи воды, вымѣниваетъ на водяной остатокъ не оба, а только одинъ пай хлора, и превращается въ кислоту $\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$. Руководясь этими данными, не трудно признать гликоловую кислоту за двуатомную одноосновную, и, принимая въ соображеніе сказанное о связи кислотнаго водянаго остатка съ окисленнымъ углемъ, дать ей раціональную формулу:



подтверждаемую, съ другой стороны, способомъ образованія и другими химическими отношеніями гликоловой кислоты.

Изомерія кислотъ вообще. 164. Каждая кислота заключаетъ, смотря по своей основности, одну или нѣсколько группъ $(CO,HO)'$, а если атомность кислоты превышаетъ ея основность, то въ ней находятся еще водяные остатки, прямо соединенные съ гидрогенизированными паями углерода. Но химическое строеніе группы $(CO,HO)'$, также какъ и водянаго остатка, если не принимать различіе единицъ сродства (см. § 47), очевидно должно быть всегда одно и то же. Ясно поэтому, что первою причиною изомеріи всѣхъ кислотъ вообще будетъ различіе химическаго строенія тѣхъ угле-

водородныхъ группъ, которыя, въ соединеніи съ группами (CO,HO)′, водяными остатками и проч., образуютъ частицу кислоты. При тожествѣ означенныхъ углеводородныхъ группъ, изомерія является, однако, также возможной, если углеводородная группа многоатомна, если свободное сродство ея принадлежитъ не одному и тому же, а различнымъ паямъ углерода, если паи водорода въ ней не одинаково (не симметрично) распредѣлены относительно паевъ угля и если, сверхъ того, паи или группы, соединенныя съ нею въ частицѣ кислоты, не тожественны между собою. Когда, напр., углеводородная група C_3H_6 имѣетъ строеніе $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ (симметричное), то все равно, будутъ ли соединены двѣ различныя группы A′ и B′ съ тѣмъ или другимъ изъ ея углеродныхъ паевъ, но если C_3H_6 обладаетъ строеніемъ $\begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$ (не симметричнымъ), то для нея мыслимы два случая соединенія (ср. §§ 178 и 120):

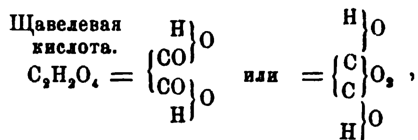
$$\begin{cases} CH_3 \\ CHA' \\ CH_2B' \end{cases} \quad и \quad \begin{cases} CH_3 \\ CHB' \\ CH_2A' \end{cases}.$$

Надобно замѣтить, впрочемъ, что возможность существованія случаевъ такой изомеріи подтверждается, покамѣстъ, фактами только для непредѣльныхъ двуатомныхъ одноосновныхъ (ароматическихъ, см. § 182) кислотъ, и можетъ быть оставлена въ сторонѣ, при описаніи кислотъ предѣльныхъ [1]).

Что же касается до непредѣльныхъ кислотъ, то для нихъ мыслимъ еще родъ изомеріи, условливаемой тѣмъ только, что, въ одномъ случаѣ, свободными остаются единицы сродства, принад-

---

[1]) Для кислотъ, содержащихъ болѣе одного пая кислорода въ радикалѣ, мыслимо еще различіе химическаго строенія, заключающееся въ различномъ способѣ соединенія кислорода съ паями угля, которые также соединены между собою, напримѣръ:



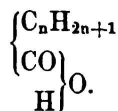
Щавелевая кислота. $C_2H_2O_4 = \begin{cases} \left.\begin{matrix} H \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$ или $= \begin{cases} \left.H\right\} O \\ \left.\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right\} O_2 \\ \left.H\right\} O \end{cases}$,

но такое предположеніе было бы преждевременнымъ, потому что нѣтъ еще фактовъ, оправдывающихъ его.

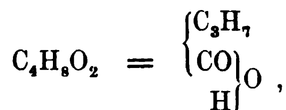
лежащія однимъ—а въ другомъ случаѣ,—принадлежащія другимъ паямъ одной и той же углеводородной группы. Понятно, что такая изомерія теоретически-возможна и тогда, когда расположеніе паевъ водорода, въ углеводородной группѣ, относительно паевъ угля, симметрично (ср. § 114). Впрочемъ, еще нѣтъ фактовъ, говорящихъ въ пользу дѣйствительнаго существованія такихъ случаевъ изомеріи.

a) Одноатомныя (и одноосновныя) кислоты или моногидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

Изомерія одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ. Ея отношеніе къ изомеріи алкоголей. 165. Общая раціональная формула всѣхъ этихъ кислотъ, за исключеніемъ простѣйшей, содержащей одинъ пай угля, будетъ:



Формула эта вытекаетъ изъ синтетическихъ способовъ образованія, и указываетъ на содержаніе въ описываемыхъ кислотахъ радикаловъ $(C_nH_{2n+1})'$ одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей. Она позволяетъ заключить, что число случаевъ изомеріи, которое можно ожидать для каждой кислоты, равняется числу изомеровъ первичнаго одноатомнаго предѣльнаго алкоголя, содержащаго то же количество угля, и общему числу изомеровъ одноатомнаго предѣльнаго алкоголя, заключающаго угля однимъ паемъ меньше, чѣмъ кислота (ср. § 131). Такъ какъ радикалы первыхъ двухъ предѣльныхъ алкоголей $(CH_3)'$ и $(C_2H_5)'$ не имѣютъ изомеровъ, то изомерія кислотъ этого ряда, очевидно, должна начинаться только съ четвертаго члена (содержащаго четыре пая угля въ частицѣ), — съ кислоты бутириновой:



въ которой группа C_3H_7 можетъ представлять или пропилъ, или псейдопропилъ (двумэтилированный мэтилъ).—Принимая во вниманіе общее раздѣленіе одноатомныхъ алкоголей на нормальные и псейдоалкоголи, можно называть нормальными кислотами тѣ,

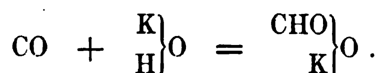
въ которыхъ присутствуютъ радикалы нормальныхъ алкоголей и псейдокислотами или, лучше, изокислотами тѣ, которыя содержатъ радикалы псейдо-алкогольные. Что касается до простѣйшей кислоты муравейной $CH_2O_2 = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$, то въ ней, вмѣсто углеводороднаго радикала, стоитъ пай водорода и нѣтъ паевъ угля, соединенныхъ между собою,—обстоятельство, которое необходимо имѣть въ виду, чтобы судить о степени дѣйствительной аналогіи муравейной кислоты съ другими членами гомологичнаго ряда одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ. Всѣ высшіе гомологи муравейной кислоты могутъ быть разсматриваемы, какъ продукты замѣщенія въ ней водороднаго пая различными радикалами $(C_nH_{2n+1})'$ — подобно тому, какъ всѣ предѣльные одноатомные алкоголи можно считать, какъ это указано еще Gerhardt'омъ, продуктами замѣщенія водорода въ мэтилѣ радикалами, ему гомологичными. Съ этой точки зрѣнія, кислота уксусная $C_2H_4O_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ можетъ назваться мэтилированной муравейной кислотой, кислота пропіоновая $C_3H_6O_2 = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ — этилированной муравейной —, нормальная бутириновая — пропилированной —, а изобутириновая — псейдопропилированной муравейной кислотой и т. д.

Общіе способы образованія одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ.

166. Представляя вообще одну изъ наиболѣе изученныхъ группъ углеродистыхъ соединеній, одноатомныя предѣльныя кислоты пріобрѣтаютъ особенный интересъ тѣмъ, что для нихъ извѣстно довольно много случаевъ чистаго синтетическаго образованія — чистаго въ томъ смыслѣ, что здѣсь можно слѣдить за соединеніемъ углерода одной группы съ углеродомъ другой — за усложненіемъ, результатомъ котораго является частица, гдѣ всѣ паи углерода, принадлежавшіе частицамъ, участвовавшимъ въ реакціи, являются непосредственно связанными между собою. Такіе случаи образованія кислотъ позволяютъ съ большой вѣроятностью дѣлать заключеніе о ихъ химическомъ строеніи, и выводы эти пріобрѣтаютъ еще бо́льшее значеніе тѣмъ, что подкрѣпляются

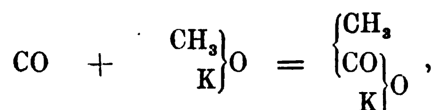
нѣкоторыми изъ разложеній, свойственныхъ этимъ кислотамъ. Аналогія и связь по превращеніямъ, существующія между кислотами одноатомными предѣльными и множествомъ другихъ веществъ, дѣлаютъ, далѣе, возможными заключенія и о химическомъ строеніи послѣднихъ.

Простѣйшая изъ предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ — муравейная CH_2O_2 — получается, въ видѣ калійной соли, чрезъ соединеніе ѣдкаго кали съ окисью углерода:

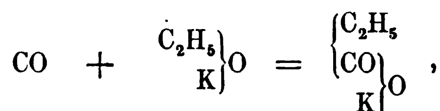


Такое соединеніе имѣетъ мѣсто при продолжительномъ нагрѣваніи окиси углерода съ влажнымъ ѣдкимъ кали (Berthelot) [1]. Подобнымъ же образомъ происходитъ она, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода на угольную кислоту или ея соли. Такъ, муравейная кислота получается: при дѣйствіи металлическаго калія на влажную углекислоту (Kolbe), при соприкосновеніи амальгамы натрія съ растворомъ углекислаго аммонія, при кипяченіи мелко зерненаго цинка съ углекислымъ цинкомъ и ѣдкимъ кали (Maly). Она образуется также при окисленіи чистаго угля слабо-щелочнымъ растворомъ марганцовокаліевой соли (Chapman).

Соотвѣтствующимъ способомъ могутъ образоваться и болѣе сложныя кислоты: окись углерода, дѣйствуя на аналогъ ѣдкаго кали — мэтил-алкоголятъ калія $\left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}O$, и соединяясь съ нимъ, производитъ уксуснокислый калій (Berthelot):



съ этил-алкоголятомъ, она даетъ кислоту пропіоновую:



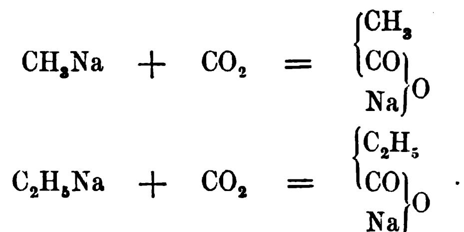
а съ амил-алкоголятомъ — капроновую кислоту.

---

[1]) При обыкновенной температурѣ соединеніе тоже происходитъ, но гораздо тише. Дѣйствіе свѣта, повидимому, замедляетъ его (Berthelot).

Далѣе, болѣе сложныя кислоты могутъ быть приготовлены различными другими синтетическими способами.

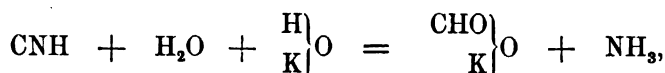
Натрій-мэтилъ CH_3Na и натрій-этилъ C_2H_5Na обладаютъ способностью присоединять углекислоту и производить соли кислотъ уксусной и пропіоновой (Wanklyn):



$$CH_3Na + CO_2 = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ Na \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

$$C_2H_5Na + CO_2 = \left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ Na \end{array}\right\} O \end{array}\right. .$$

Предѣльныя одноатомныя кислоты происходятъ (въ видѣ солей) дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на ціанистыя соединенія; муравейная кислота образуется этимъ способомъ изъ ціановодорода (синильной кислоты) CNH:

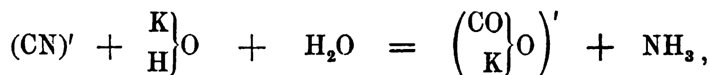


$$CNH + H_2O + \left.\begin{array}{r} H \\ K \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{r} CHO \\ K \end{array}\right\} O + NH_3,$$

а ея высшіе гомологи — изъ ціанистыхъ соединеній алкогольныхъ радикаловъ, которые, въ свой чередъ, могутъ получаться двойными разложеніями; напримѣръ:

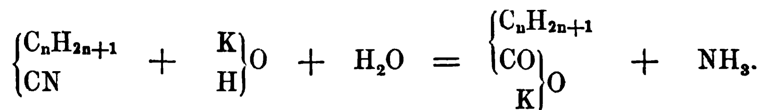
$$C_nH_{2n+1}J + KCy = C_nH_{2n+1}Cy + KJ.$$

Вообще ціанъ, $(CN)' = Cy$, ціанистаго соединенія переводится щелочью въ группу $\left(\left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O\right)$, которой водородъ и замѣщается металломъ щелочи:



$$(CN)' + \left.\begin{array}{r} K \\ H \end{array}\right\} O + H_2O = \left(\left.\begin{array}{r} CO \\ K \end{array}\right\} O\right)' + NH_3,$$

такъ что образованіе описываемыхъ кислотъ выразится, вообще, слѣдующимъ уравненіемъ:



$$\left\{\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ CN \end{array}\right. + \left.\begin{array}{r} K \\ H \end{array}\right\} O + H_2O = \left\{\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ K \end{array}\right\} O \end{array}\right. + NH_3.$$

Ціанистыя соединенія нормальныхъ алкогольныхъ радикаловъ даютъ, такимъ образомъ, нормальныя кислоты, а употребляя ціа-

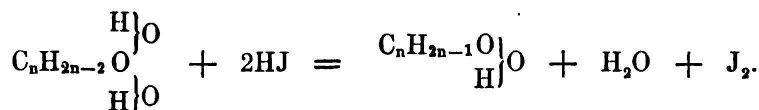
нистыя соединенія псейдоалкогольныхъ радикаловъ, удается приготовить изокислоты. По крайней мѣрѣ, изобутириновая кислота получена этимъ способомъ изъ ціанистаго псейдопропила (Марковниковъ, Erlenmeyer), а одна изъ изокапроновыхъ кислотъ (см. ниже) изъ ціан-ангидрида амиленгидрата (Марковниковъ).

Отъ простѣйшихъ кислотъ, именно отъ уксусной кислоты можно переходить къ кислотамъ, бо̀льшей или меньшей сложности, дѣйствуя сначала натріемъ, а потомъ іодангидридами одноатомныхъ алкоголей, на уксуснокислый этилъ (уксусный эфиръ) (Frankland и Duppa). При этомъ,—одинъ или два пая водорода въ ацетильномъ радикалѣ замѣщаются сначала натріемъ, а потомъ алкогольными радикалами, и получаются сложные эфиры опредѣленныхъ кислотъ [1]). Уксуснокислый этилъ $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \Big\}O$ даетъ съ натріемъ или $\left\{\begin{matrix} CH_2Na \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \Big\}O$ или $\left\{\begin{matrix} CHNa_2 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \Big\}O$, а эти соединенія, подвергаясь дѣйствію R'J, даютъ $\left\{\begin{matrix} CH_2R' \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \Big\}O$ или $\left\{\begin{matrix} CHR'_2 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \Big\}O$. Строеніе происходящихъ такимъ образомъ кислотъ можетъ быть, понятно, предугадано, коль скоро извѣстно строеніе алкогольнаго радикала. Одноэтилированная уксусная кислота есть ничто иное, какъ бутириновая кислота; изомерная послѣдней дву-мэтилированная уксусная кислота—ничто иное, какъ изобутириновая кислота. Дву-этилированная уксусная кислота представляетъ одну изъ капроновыхъ и несомнѣнно ту, которая можетъ получиться окисленіемъ гексильнаго алкоголя строенія $\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right. \\ CH_2 \\ H \end{matrix}\right. \Big\}O$. Псейдопропилированная уксусная кислота есть ничто иное, какъ уже извѣстная валерьяновая кислота, получающаяся окисленіемъ обыкновеннаго оптически-недѣя-

[1]) Рядомъ съ этими реакціями каждый разъ протекаютъ и другія болѣе сложныя, о которыхъ рѣчь будетъ ниже (см. альдегиды, кетоны и ангидридогидраты).

тельнаго амильнаго алкоголя, а амилированная уксусная кислота есть одна изъ энантовыхъ кислотъ. — Если удастся замѣстить также и третій водородъ въ ацетилѣ, то получится, напр., трех-мэтилированная уксусная кислота—одна изъ валеріановыхъ и та именно, которая можетъ быть получена изъ ціан-ангидрида тримэтилкарбинола $C(CH_3)_3Cy$.

Всѣ описанные способы образованія одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ представляютъ случаи синтеза, гдѣ вообще (за исключеніемъ случаевъ происхожденія муравейной кислоты) въ результатѣ является тѣло, содержащее углерода болѣе, чѣмъ было въ каждомъ изъ веществъ, участвовавшихъ въ реакціи; но, кромѣ того, существуетъ еще общій способъ происхожденія этихъ кислотъ: онѣ получаются окисленіемъ одноатомныхъ предѣльныхъ первичныхъ алкоголей, при чемъ изъ алкогольной частицы, съ опредѣленнымъ содержаніемъ угля, получается частица кислоты, заключающая то же количество углерода (см. § 131). Далѣе, одноатомныя предѣльныя кислоты получаются также дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на двуатомныя одноосновныя кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля въ частицѣ; при этомъ одинъ водяной остатокъ двуатомной кислоты замѣщается водородомъ (ср. § 119):



$$C_nH_{2n-2}O\begin{matrix}H\}O\\ \\ H\}O\end{matrix} + 2HJ = \left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}O\\ H\end{matrix}\right\}O + H_2O + J_2.$$

Для нѣкоторыхъ изъ описываемыхъ кислотъ существуетъ также случай происхожденія изъ соотвѣтствующихъ непредѣльныхъ кислотъ присоединеніемъ водорода:

Акриловая кислота. $C_3H_4O_2 + H_2 =$ Пропіоновая кислота. $C_3H_6O_2$ (Linnemann).

Физическія свойства кислотъ $C_nH_{2n}O_2$. 167. Относительно физическихъ свойствъ—консистенціи, летучести, растворимости и ихъ измѣненія съ возвышеніемъ вѣса частицы, существуетъ между одноатомными, предѣльными кислотами и такими же алкоголями, явственный параллелизмъ.—Основываясь на физическихъ свойствахъ, кислоты эти, извѣстныя вообще подъ названіемъ жирныхъ, дѣлятся обыкновенно на летучія жирныя и твердыя жирныя кис-

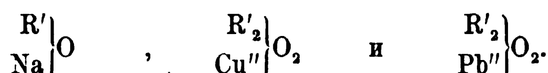
лоты, разумѣя подъ первыми низшіе гомологи, содержащіе до 10 паевъ угля въ частицѣ.—Относительно способности кислотъ болѣе простаго состава переходить въ твердое состояніе, стоитъ замѣтить, что самые низшіе члены ряда представляютъ нѣкоторое отсутствіе постепенности въ отношеніи этого свойства: муравейная кислота плавится около $+$ 1°, а уксусная, если она не содержитъ примѣси воды (кристаллическая или льдянистая уксусная кислота) при $+$ 17°, между тѣмъ какъ бутириновая застываетъ только ниже — 20°. Для кислотъ болѣе сложныхъ, температура плавленія и застыванія возвышается постепенно съ увеличеніемъ сложности такъ, что каприновая кислота $C_{10}H_{20}O_2$ плавится уже около $+$ 30°, а ея высшіе гомологи (твердыя жирныя кислоты)—при температурѣ болѣе высокой.—Относительно летучести, интересно свойство уксусной кислоты переходить въ совершенно газообразное состояніе—давать паръ съ плотностью, удовлетворяющею закону объемности—только при температурѣ значительно высшей точки кипѣнія.—Что касается запаха предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ, то понятно, что при обыкновенной температурѣ онъ явственно замѣтенъ только у кислотъ жирныхъ летучихъ. Его можно характеризовать до нѣкоторой степени, указавъ на извѣстный острый запахъ кислоты уксусной, къ которой весьма близка въ этомъ отношеніи муравейная кислота, — на запахъ прогорклаго масла, свойственный кислотѣ бутириновой,—запахъ разваренныхъ калиновыхъ ягодъ, принадлежащій кислотѣ валеріановой, — запахъ пота, обнаруживающійся въ кислотѣ капроновой $C_6H_{12}O_2$ и козлиный запахъ кислоты каприновой (рутиновой). — Кислоты, представляющія, по составу, члены промежуточные между упомянутыми, обладаютъ, болѣе или менѣе, и промежуточнымъ запахомъ. Вкусъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ, у менѣе сложныхъ, растворимыхъ въ водѣ членовъ ряда, вообще, киселъ, а наиболѣе простые члены обладаютъ и значительною ѣдкостью, подобно кислотамъ минеральнымъ.

Какъ низшія, такъ и высшія твердыя жирныя кислоты (послѣднія въ растворахъ спиртовыхъ и т. п.) обнаруживаютъ явственную кислую реакцію на растительные цвѣта.

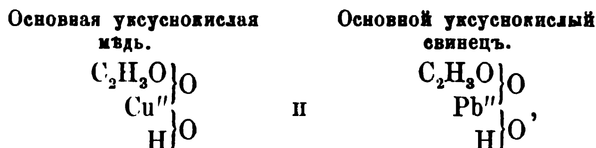
Общія химическія отношенія и превращенія кислотъ $C_nH_{2n}O_2$.

168. Наиболѣе характеристична для описываемыхъ кислотъ, какъ и для кислотъ вообще, способность образовать соли и сложные эфиры. Само собою разумѣется, что для образованія средняго

сложнаго эфира съ многоатомнымъ алкогольнымъ радикаломъ нужно на одну частицу алкоголя нѣсколько частицъ одноатомной кислоты (см. § 148), и точно также, въ составъ частицы среднихъ солей, происходящихъ отъ многоатомныхъ металловъ, радикалъ этихъ кислотъ входитъ нѣсколько разъ. Такимъ образомъ, напр., если обозначить чрезъ R′ радикалъ кислоты, формулы среднихъ солей натрія, мѣди (въ окисномъ ея состояніи) и свинца (также въ окисномъ состояніи, въ которомъ онъ дѣйствуетъ двумя единицами сродства) будутъ (Na = 23, Cu = 63,5, Pb = 207):



Кромѣ того, при многоатомномъ металлѣ и кислотѣ съ атомностью меньшей, чѣмъ у этого металла, является возможность образованія еще такихъ соляныхъ соединеній, гдѣ только часть сродства металлическаго пая связываетъ, посредствомъ кислорода, радикалъ кислоты, между тѣмъ какъ другая часть насыщается другими какими либо группами или паями, напр., водяными остатками (въ такъ называемыхъ основныхъ соляхъ), галоидомъ и проч. Такимъ образомъ, существуютъ основныя соли, соотвѣтствующія одноуксуснокислому гликолу:



а для свинца извѣстны также (Carius):

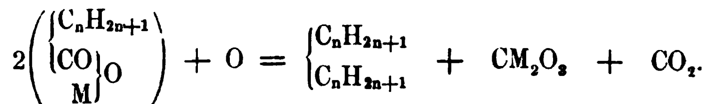
Кромѣ такихъ случаевъ замѣщенія водорода водяныхъ остатковъ въ кислотахъ, существуетъ для всѣхъ нихъ, какъ и для алкоголей, случай превращенія чрезъ замѣщеніе самихъ водяныхъ остатковъ, напр., при образованіи соотвѣтствующихъ галоидангидридовъ и проч.

Сверхъ того, есть и еще превращенія болѣе глубокія—такія, которыя, повидимому, болѣе или менѣе свойственны всѣмъ описываемымъ кислотамъ, подобно тому, какъ одинаковое превращеніе окисленіемъ свойственно всѣмъ нормальнымъ алкоголямъ.

Таковы будутъ: замѣщеніе водорода въ радикалѣ галоидомъ (см. ниже галоидныя производныя кислотъ), превращеніе окисленіемъ или сухой перегонкой извѣстныхъ солей и проч.

Что касается до окисленія, то для нѣкоторыхъ изъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ доказана способность переходить, при дѣйствіи окисляющихъ реагентовъ, или въ низшіе гомологи, или въ кислоты двуатомныя съ тѣмъ же количествомъ углерода: окисленіемъ уксусной кислоты можно получать муравейную, а окисленіемъ валеріановой кислоты—бутириновую, пропіоновую и уксусную кислоты; бутириновая кислота, при дѣйствіи кислоты азотной, даетъ янтарную кислоту $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ C_2H_4 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ [1]).

Болѣе правильному окисленію подвергаются кислоты, взятыя въ видѣ солей, при дѣйствіи электролитическаго кислорода, при чемъ, обыкновенно, освобождается углекислота, а группа углеводородная, бывшая соединенною въ частицѣ кислоты съ $(CO,HO)'$, удвояясь, производитъ предѣльный углеводородъ (ср. § 106):



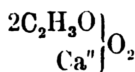
$$2\left(\left\{\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ \left.\begin{matrix} CO \\ M \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.\right) + O = \left\{\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\right. + CM_2O_3 + CO_2.$$

Образованіе предѣльныхъ углеводородовъ съ тѣмъ же количествомъ углерода, какъ и въ самой кислотѣ, имѣетъ мѣсто при сухой перегонкѣ этихъ кислотъ съ избыткомъ щелочи (ср. тотъ же §).

При сухой перегонкѣ солей, заключающихъ металлъ, склонный къ образованію углекислой соли (барій, кальцій), кислоты эти также теряютъ углекислоту, но въ реакцію вступаютъ тогда двѣ частицы и образуется изъ нихъ частица такъ называемаго **кетона**:

$$2C_nH_{2n}O_2 - (CO_2 + H_2O) = C_{2n-1}H_{4n-2}O$$

Уксуснокислая известь. Уксусный кетонъ (ацетонъ).



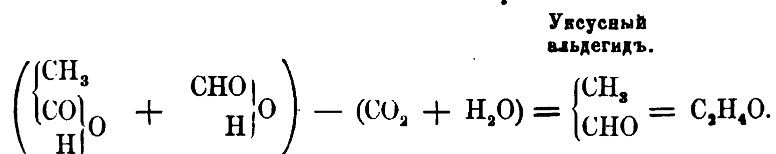
$$\left.\begin{matrix} 2C_2H_3O \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O_2 = C_3H_6O + CCa''O_3.$$

---

[1]) Образованіе тѣхъ или иныхъ продуктовъ, при окисленіи, безъ сомнѣнія, находится въ тѣсной связи со строеніемъ кислотъ, но число извѣстныхъ нынѣ фактовъ еще не на столько велико, чтобы изъ него можно было дѣлать обобщенія.

Кетоны предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ, вообще, представляютъ группу СО, соединенную своимъ углероднымъ сродствомъ съ углеродомъ двухъ какихъ либо алкогольныхъ радикаловъ C_nH_{2n+1}; напр., ацетонъ $C_3H_6O = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$. — Образованіе кетоновъ, какъ частицъ, содержащихъ болѣе паевъ угля, непосредственно соединенныхъ между собою, чѣмъ ихъ было въ кислотѣ — представляетъ, очевидно, синтетическую реакцію.

Если частица соли, способной дать кетонъ, перегоняется съ частицей муравейнокислой соли того же металла (обыкновенно—известковой), то реакціей, совершенно соотвѣтствующей образованію кетона, происходитъ альдегидъ, гдѣ углеводородная группа C_nH_{2n+1}, бывшая въ кислотѣ, является соединенной своимъ углероднымъ сродствомъ съ углеродомъ группы $(CHO)'$, происходящей изъ муравейнокислой соли, напримѣръ:



Уксусный альдегидъ.

$$\left(\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ H \end{cases}\!O + \begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\Big\}O\right) - (CO_2 + H_2O) = \begin{cases} CH_3 \\ CHO \end{cases} = C_2H_4O.$$

Частное описаніе важнѣйшихъ одноатомныхъ кислотъ. 169. Одноатомныя предѣльныя кислоты изслѣдованы на столько же, какъ и соотвѣтствующіе имъ алкоголи, или даже — еще болѣе. Наравнѣ съ алкоголями, онѣ представляютъ классъ веществъ, заслуживающихъ болѣе подробнаго описанія.

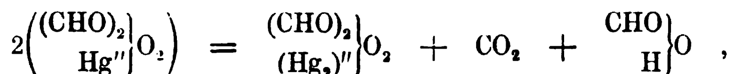
Простѣйшій гомологъ этого ряда, муравейная кислота встрѣчается въ природѣ, въ готовомъ состояніи, въ царствѣ растительномъ (напр. въ железкахъ крапивы), а также, какъ показываетъ ея названіе, — въ животныхъ организмахъ (въ муравьяхъ, въ гусеницахъ нѣкоторыхъ шелкопрядовъ и проч.). Кромѣ упомянутыхъ выше способовъ ея образованія, въ томъ числѣ и происхожденія чрезъ окисленіе мэтильнаго алкоголя, она, во многихъ случаяхъ, является какъ продуктъ разложенія и окисленія различныхъ, болѣе сложныхъ, органическихъ веществъ. Дѣйствіемъ смѣси перекиси марганца съ сѣрной кислотой, можетъ она быть приготовлена изъ сахаристыхъ веществъ и нѣкоторыхъ тѣлъ, близкихъ къ нимъ (крахмала, камеди и т. п.). Особой чистой реакціей распаденія, образуется муравейная кислота изъ кислоты

щавелевой, при нагрѣванiи этой кислоты съ глицериномъ (Berthelot). При этомъ, по окончанiи реакцiи, глицеринъ остается неизмѣненнымъ:

Щавелевая кислота.

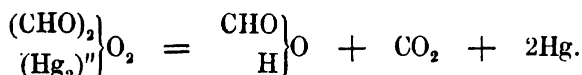
$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2 .$$

Чистая муравейная кислота, получаемая обыкновенно изъ муравейнокислаго свинца дѣйствiемъ сѣроводорода, представляетъ безцвѣтную, сильно-кислую, ѣдкую жидкость, способную смѣшиваться, во всѣхъ пропорцiяхъ, какъ съ водою, такъ и съ алкоголемъ. Удѣльный вѣсъ ея 1,2. Кипитъ около 100°, при —10° застываетъ въ листоватые кристаллы, плавящiеся снова при + 1°. Большинство солей муравейной кислоты легко растворимы и способны кристаллизоваться. Соли металловъ, обладающихъ малымъ сродствомъ къ кислороду, не постоянны. Растворъ соли окиси ртути, при нагрѣванiи, выдѣляя углекислоту и свободную муравейную кислоту, превращается въ закисную соль:



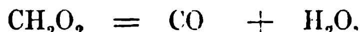
$$2\left(\left.\begin{matrix}(CHO)_2\\ Hg''\end{matrix}\right\}O_2\right) = \left.\begin{matrix}(CHO)_2\\ (Hg_2)''\end{matrix}\right\}O_2 + CO_2 + \left.\begin{matrix}CHO\\ H\end{matrix}\right\}O ,$$

а эта послѣдняя, при кипяченiи, снова выдѣляетъ углекислоту и муравейную кислоту, осаждая металлическую ртуть:



$$\left.\begin{matrix}(CHO)_2\\ (Hg_2)''\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}CHO\\ H\end{matrix}\right\}O + CO_2 + 2Hg.$$

Муравейнокислое серебро получается двойными разложенiями, въ видѣ кристаллическаго, листоватаго бѣлаго осадка, легко чернѣющаго на свѣтѣ или при нагрѣванiи съ водою. — Разложенiе состоитъ здѣсь также въ выдѣленiи металлическаго серебра, муравейной кислоты и углекислоты. Сухая серебряная соль разлагается при нагрѣванiи со вспышкой. Вещества, отнимающiя воду напр., сѣрная кислота, разлагаютъ, при нагрѣванiи, кислоту муравейную, согласно уравненiю:



$$CH_2O_2 = CO + H_2O,$$

которое представляетъ случай, обратный синтетическому образованiю этой кислоты изъ окиси углерода и воды. При возвышен-

ной температурѣ, въ присутствіи губчатой платины, пары муравейной кислоты могутъ распадаться на углекислоту и водородъ:

$$CH_2O_2 = CO_2 + H_2.$$

и такое распаденіе сопровождается выдѣленіемъ теплоты (Berthelot) [1]). Изъ этихъ примѣровъ видно, что муравейная кислота, вообще, легко подвергается разложеніямъ, условливаемымъ сравнительно большимъ содержаніемъ въ ней кислорода и простотою ея состава. Отличаясь отъ всѣхъ своихъ гомологовъ тѣмъ, что заключаетъ только пай водорода на томъ мѣстѣ, гдѣ, въ другихъ кислотахъ того же ряда, находятся группы углеводородныя, муравейная кислота является отличной отъ нихъ и по нѣкоторымъ химическимъ отношеніямъ. Кетона для нея не можетъ существовать. Соотвѣтствующіе ей альдегидъ, ангидридъ и хлорангидридъ (которыхъ формулы должны бы были быть CH_2O, $CHOCl$, и $\left.\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right\}O$) до сихъ поръ еще не получены и, по всему вѣроятію, даже вовсе не существуютъ (ср. § 49).

Уксусная кислота $C_2H_4O_2$, кромѣ происхожденія ея различными синтетическими способами и окисленіемъ этильнаго алкоголя (уксусное броженіе, см. § 155), образуется еще окисленіемъ ацетона и многихъ другихъ кетоновъ съ радикаломъ CH_3 и C_2H_5 въ составѣ; также является она одна, или вмѣстѣ съ пропіоновой кислотой, при окисленіи различныхъ третичныхъ алкоголей (Бутлеровъ, Поповъ).—Она получается также сухой перегонкой дерева (древесный уксусъ, древесная кислота, пироуксусная кислота, Ac. pyrolignosum), вмѣстѣ съ мэтильнымъ алкоголемъ и различными другими веществами. Дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода, уксусная кислота можетъ быть приготовлена изъ соотвѣтствующихъ ей охлоренныхъ кислотъ, которыя, въ свой чередъ, кромѣ образованія изъ уксусной кислоты, могутъ быть приготовлены и синтетическими путями. Готовая уксусная кислота встрѣчается иногда въ царствѣ растительномъ и животномъ. Въ чистомъ со-

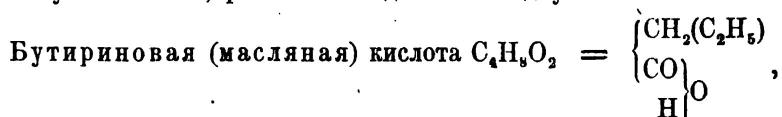
[1]) Явленіе это соотвѣтствуетъ, по Berthelot, тому обстоятельству, что сгораніе частицы муравейной кислоты даетъ теплоты больше, чѣмъ H_2 или CO. Эти послѣдніе производятъ, какъ извѣстно, при сгораніи одинаковое количество тепла; муравейная же кислота отвѣчаетъ, по своему эмпирическому составу $= CO_2 + H_2$ или $CO + H_2O$; а CO_2 или H_2O, какъ продукты полнаго горѣнія, не способны содѣйствовать развитію теплоты (ср. §§ 94a и 94b).

стояніи кислота эта получается разложеніемъ сухихъ уксуснокислыхъ солей (обыкновѐнно—натріевой или свинцовой) посредствомъ концентрированной сѣрной кислоты. Уксусная кислота (въ жидкомъ состояніи) по наружному виду весьма сходна съ муравейной. Удѣльный вѣсь ея—около 1,06, кипитъ при 118°, застываетъ и плавится $+16°$ до $+17°$. Она способна соединяться съ водою, подобно тому, какъ соли соединяются съ своей кристаллизаціонной водой; водная уксусная кислота, соотвѣтствующая формулѣ $C_2H_4O_2 + H_2O$, имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,07 и кипитъ около 104°.— Такія же рыхлыя, двойныя соединенія могутъ имѣть мѣсто и между самими кислотами; примѣромъ можетъ служить, такъ называемая, уксусно-бутириновая кислота и проч. — Уксуснокислыя соли, также какъ и муравейнокислыя, въ большинствѣ случаевъ легко растворимы и способны кристаллизоваться, но ртутныя соли и серебряная, получаемая въ характерномъ видѣ длинныхъ, плоскихъ, блестящихъ иголокъ, не разлагаются такъ легко, какъ муравейныя. Для уксуснокислаго калія извѣстно соединеніе съ уксусной кислотой $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$, называемое иногда, неправильно, кислой солью, но представляющее не частицу, а (также, какъ и упомянутыя выше водная уксусная или уксусно-бутириновая кислоты) рыхлое соединеніе двухъ частицъ. При нагрѣваніи до 200°, это вещество начинаетъ выдѣлять чистую уксусную кислоту— свойство, которымъ можно пользоваться для приготовленія послѣдней.

Изъ всѣхъ кислотъ описываемаго гомологичнаго ряда, уксусная наиболѣе изслѣдована и служитъ, такъ сказать, нормой для сужденія о химическихъ отношеніяхъ и превращеніяхъ своихъ гомологовъ.

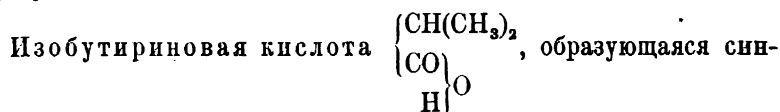
170. Пропіоновая (метацетоновая кислота) $C_3H_6O_2$ можетъ быть получаема, кромѣ описанныхъ синтетическихъ способовъ, броженіемъ глицерина (см. § 149), окисленіемъ триэтилкарбинола или пропилдиэтилкарбинола и замѣщеніемъ хлора водородомъ (при дѣйствіи цинка и соляной кислоты) въ кислотѣ монохлоропропіоновой. Эта послѣдняя легко образуется изъ своего хлорангидрида, который можетъ, въ свой чередъ, удобно приготовляться изъ кислоты молочной. — Пропіоновая кислота безцвѣтна, растворяется въ водѣ во всѣхъ пропорціяхъ, но выдѣляется изъ этихъ растворовъ солями, въ видѣ маслообразнаго слоя, имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,99, кипитъ около 141° и обладаетъ запахомъ, напоминающимъ запахъ двухъ сосѣднихъ ея гомоло-

говъ—кислотъ бутириновой и уксусной. Пропіонокислыя соли сходны вообще съ уксусными. Пропіонокислое серебро представляетъ мелкіе листоватые матовые кристаллы и растворимо въ водѣ труднѣе, нежели уксуснокислое серебро. Съ этимъ послѣднимъ оно можетъ давать соединеніе, называемое обыкновенно двойной уксусно-пропіоновой солью серебра, и соотвѣтствующее, упомянутымъ выше, рыхлымъ соединеніямъ двухъ частицъ.



Бутириновая (масляная) кислота $C_4H_8O_2 = \left\{\begin{matrix} CH_2(C_2H_5) \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$,

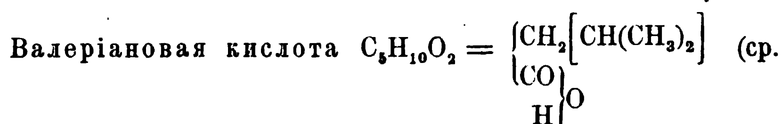
(нормальная) получается обыкновенно бутириновымъ броженіемъ сахаристыхъ веществъ. Въ готовомъ состояніи встрѣчается она въ животныхъ организмахъ—свободная (въ потѣ, въ нѣкоторыхъ жукахъ), или въ видѣ глицерида (въ коровьемъ маслѣ). Она образуется также при гніеніи бѣлковыхъ веществъ. — Бутириновая кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, способную смѣшиваться съ водою, но легко выдѣляемую солями изъ этихъ растворовъ, въ видѣ маслообразнаго слоя. Удѣльный вѣсъ 0,97. Кипитъ около 160°, застываетъ въ кристаллическую массу при температурѣ, лежащей ниже—20°. Непріятный запахъ ея напоминаетъ уксусную кислоту и прогорклое коровье масло. Большинство солей бутириновой кислоты легко растворимы въ водѣ и способны кристаллизоваться (въ особенности соли баріевыя и стронціевыя). Онѣ обнаруживаютъ слабый запахъ бутириновой кислоты. Поверхность ихъ не вдругъ смачивается водою, поэтому кусочекъ бутиринокислой соли, также какъ и солей близкихъ болѣе сложныхъ гомологовъ, брошенный на поверхность воды, обыкновенно, не тонетъ тотчасъ, а приходитъ въ движеніе.—Бутиринокислый кальцій кристаллизуется въ тонкихъ листочкахъ, и обладаетъ способностью растворяться легче въ холодной, чѣмъ въ горячей водѣ, такъ что растворъ его, насыщенный въ холодѣ, застываетъ, при нагрѣваніи, въ массу кристалловъ. Бутиринокислое серебро образуетъ тонкіе, короткіе, игольчатые кристаллы.



Изобутириновая кислота $\left\{\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$, образующаяся синтетическимъ путемъ изъ ціанистаго псейдопропила, или мэтилированіемъ уксусной кислоты, весьма сходна, по наружности, съ бутириновой кислотой, но имѣетъ менѣе непріятный запахъ, ме-

нѣе отзывается прогорклымъ масломъ. Кипитъ около 153°. Известковая соль ея растворима легче въ горячей, чѣмъ въ холодной водѣ, такъ что растворъ, насыщенный при кипяченіи, при охлажденіи застываетъ въ кристаллическую массу. Кристаллы этой соли имѣютъ форму длинныхъ тонкихъ призмъ и крайне легко теряютъ свою кристаллизаціонную воду. — Изобутиринокислое серебро кристаллизуется въ плоскихъ листоватыхъ призмахъ. Этими всѣми свойствами, а также и болѣе низкими точками кипѣнія ея различныхъ производныхъ (ср. прим. къ § 89), изобутириновая кислота достаточно отличается отъ изомерной съ нею нормальной бутириновой кислоты (Марковниковъ).

Соединеніе бутириновой кислоты съ уксусной (бутирино-уксусная кислота, упомянутая выше и, по эмпирическому составу, одинаковая съ пропіоновой кислотой) можетъ происходить при броженіи не чистаго виннокаменнокислаго кальція.



Валеріановая кислота $C_5H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2\left[CH(CH_3)_2\right]\\CO\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}O$ (ср. §§ 136 и 166), получаемая, обыкновенно, окисленіемъ амильнаго алкоголя, смѣсью двухромокислаго калія и сѣрной кислоты, образуется также, подобно бутириновой, при гніеніи и при окисленіи бѣлковыхъ веществъ. Въ свободномъ состояніи, или въ видѣ сложныхъ эфировъ, встрѣчается она въ царствѣ растительномъ (въ корняхъ валеріаны, въ корняхъ ангелики, атаманты (ср. § 147), въ ягодахъ калины и проч.) и въ царствѣ животномъ (въ жирѣ тюленей и дельфиновъ). — Валеріановая кислота жидка, безцвѣтна, пахнетъ сильно разваренной калиной и, въ то же время, довольно сходно съ бутириновой кислотой. Удѣльный вѣсъ около 0,95. Кипитъ при 175° и еще не застываетъ при — 21°. Валеріановая кислота не смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, но 1 часть ея растворяется въ 30 ч. по вѣсу воды; съ винными алкоголемъ и эфиромъ смѣшивается легко. Съ водою валеріановая кислота образуетъ опредѣленное маслообразное соединеніе $C_5H_{10}O_2 + H_2O$. Изомеры валеріановой кислоты пока еще не получены, но, впрочемъ, и нельзя считать доказаннымъ полное тожество свойствъ валеріановой кислоты, приготовленной различными путями. Судя по числу бутильныхъ алкоголей, можно ожидать существованія 4-хъ изомерныхъ валеріановыхъ кислотъ. Одна изъ этихъ изомерныхъ кислотъ, заключающая тре-

тичный бутилъ (тримэтилированный мэтилъ $C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$), будетъ простѣйшимъ возможнымъ гомологомъ между одноатомными предѣльными кислотами, содержащими третичные алкогольные радикалы.

Капроновая кислота $C_6H_{12}O_2$, кромѣ полученія синтезомъ изъ ціанистаго амила, можетъ быть добыта изъ коровьяго и кокосоваго масла, въ которыхъ находятся ея сложные эфиры. Она образуется также при дѣйствіи азотной кислоты на нѣкоторые жиры и бѣлковыя вещества, и находится иногда готовою въ природѣ (въ растеніи Satyrium hircinum). До сихъ поръ не извѣстно, представляетъ ли эта кислота, получаемая различными путями, одно и то же видоизмѣненіе капроновой кислоты.—Кромѣ, того двѣ особыя разновидности приготовлены синтетически: одна изъ ціанангидрида намилегидрата (Марковниковъ), а другая двукратнымъ этилированіемъ уксусной кислоты (Frankland и Duppa; ср. § 166). Химическое строеніе кислоты, полученной изъ ціанистаго амила, должно отвѣчать раціональной формулѣ $\begin{cases}CH_2[CH(CH_3)_2]\\CH_2\\CO(HO)\end{cases}$ (ср. § 136). Такое же строеніе имѣетъ, вѣроятно, капроновая кислота, полученная изъ водородистаго амила.—Капроновая кислота представляетъ безцвѣтную, маслянистую жидкость, пахнущую потомъ. Удѣльный вѣсъ 0,93. Кипитъ около 195° (Rossi). Для растворенія требуетъ около 100 частей воды. — Капроновая кислота, приготовленная изъ оптически-дѣятельнаго амильнаго алкоголя, вращаетъ плоскость поляризаціи, а полученная изъ кокосоваго масла, также какъ, вѣроятно, и та, которая можетъ быть приготовлена изъ недѣятельнаго-оптически амильнаго алкоголя, не дѣйствуетъ на поляризованный лучъ свѣта. Неизвѣстно, представляютъ ли эти видоизмѣненія случай настоящей химической изомеріи (ср. § 136). Капроновая кислота, какъ кажется, можетъ давать съ бутириновой соединеніе, аналогичное бутирино-уксусной кислотѣ. Оно имѣетъ эмпирическій составъ кислоты валеріановой, было получено изъ коровьяго масла и названо вакциновой кислотой. — Капроновая кислота, полученная синтетически изъ уксусной, діэтил-уксусная $\begin{cases}CH(C_2H_5)_2\\CO(HO)\end{cases}$, обладаетъ запахомъ, отличнымъ отъ

запаха обыкновенной капроновой кислоты, и даетъ растворимую въ водѣ серебряную соль, кристаллизующуюся въ тонкихъ игольчатыхъ кристаллахъ, съ шелковистымъ блескомъ, напоминающихъ азбестъ, между тѣмъ какъ серебряная соль обыкновенной капроновой кислоты почти не растворима въ водѣ и кристаллизуется въ видѣ широкихъ таблицъ. — Капроновая кислота, полученная изъ амиленгидрата, по всей вѣроятности, имѣетъ строеніе $\left\{\begin{matrix} CH\left\{\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \\ CO(HO) \end{matrix}\right.$ (ср. § 136). Запахъ ея похожъ на запахъ обыкновенной капроновой кислоты, но менѣе непріятенъ. Свойства ея солей доказываютъ различіе этой разновидности отъ кислоты изъ амильнаго алкоголя, а также и изъ уксусной кислоты: Известковая соль ея труднѣе растворима въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной. Серебряная соль довольно легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется въ видѣ хлопьевъ, состоящихъ изъ микроскопическихъ игольчатыхъ кристалловъ.

Кислоты энантиловая $C_7H_{14}O_2$, каприловая $C_8H_{16}O_2$, пеларгоновая $C_9H_{18}O_2$ и каприновая или рутиновая $C_{10}H_{20}O_2$ мало изслѣдованы. Первая изъ нихъ получена окисленіемъ рициноваго масла или ея альдегида, энантола, образующагося при перегонкѣ рициноваго масла со щелочами. Съ этой энантиловой кислотой должна быть тожественна кислота, получающаяся путемъ замѣны одного пая водорода въ уксусной кислотѣ амиломъ (амилоуксусная кислота) (Frankland и Duppa). Поэтому химическое строеніе энантиловой кислоты можетъ отвѣчать формулѣ:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2[CH(CH_3)_2] \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{matrix}\right.$$

. Каприловая кислота найдена, вмѣстѣ съ другими кислотами, въ маслѣ коровьемъ и кокосовомъ. Пеларгоновая кислота, открытая въ листьяхъ пеларгонія (Pelargonium roseum), была также приготовлена окисленіемъ олеиновой кислоты и — вмѣстѣ съ каприновой кислотой — окисленіемъ масла руты (Ruta graveolens).

171. Между высшими извѣстными гомологами этого ряда — такъ называемыми **твердыми жирными кислотами** — еще не достаетъ нѣкоторыхъ членовъ, а большинство изслѣдованныхъ получены изъ своихъ глицеридовъ (трехкислотныхъ), въ видѣ

которыхъ онѣ входятъ въ составъ различныхъ растительныхъ и животныхъ жировъ. Онѣ могутъ быть, впрочемъ, приготовляемы и путемъ синтетическимъ, какъ это показываетъ примѣръ кислоты маргариновой, образующейся изъ ціанистаго цетила. — Онѣ могутъ также получаться и окисленіемъ соотвѣтствующихъ алкоголей, какъ, напр., кислоты пальмитиновая, церотиновая, мелиссиновая (см. § 136). Однѣ изъ этихъ кислотъ весьма распространены въ природѣ и встрѣчаются почти во всѣхъ жирахъ, какъ кислоты пальмитиновая $C_{16}H_{32}O_2$ и стеариновая $C_{18}H_{36}O_2$, другія принадлежатъ, преимущественно или исключительно, извѣстнымъ жирамъ растительнаго и животнаго происхожденія. Къ послѣднимъ относятся: кислота лауриновая $C_{12}H_{24}O_2$ изъ масла лавровыхъ ягодъ, миристиновая $C_{14}H_{28}O_2$ изъ масла мускатныхъ орѣховъ, арахиновая $C_{20}H_{40}O_2$ изъ земляныхъ орѣховъ (плодовъ растенія Arachis hypogaea), гіэновая $C_{25}H_{50}O_2$ изъ жироваго отдѣленія хвостовыхъ железъ гіэны, церотиновая $C_{27}H_{54}O_2$, находящаяся свободною въ пчелиномъ воскѣ и, въ видѣ сложнаго эфира церильнаго алкоголя, въ воскѣ китайскомъ. Мелиссиновая кислота $C_{30}H_{60}O_2$ — наиболѣе сложный членъ этого ряда, не найдена еще въ готовомъ видѣ, а получена окисленіемъ соотвѣтствующаго алкоголя (см. § 136), находящагося въ пчелиномъ воскѣ.

Всѣ эти кислоты весьма близки, по наружному виду и свойствамъ. Онѣ бѣлы, кристаллизуются въ мелкихъ, жирныхъ на ощупь, листоватыхъ кристаллахъ, не растворимы въ водѣ и растворимы болѣе или менѣе въ алкоголѣ (особенно въ горячемъ), въ эфирѣ и въ маслянистыхъ жидкостяхъ. Это сходство дѣлаетъ отдѣленіе ихъ одной отъ другой весьма затруднительнымъ: оно удается только послѣ многихъ повторенныхъ осажденій (въ видѣ, напр., баритовой соли) небольшими порціями, изъ которыхъ каждая тѣмъ же способомъ обработывается опять отдѣльно. — Точка плавленія этихъ кислотъ возвышается съ увеличеніемъ вѣса частицы, и ея постоянство, послѣ фракціонированныхъ осажденій, служитъ лучшимъ критеріемъ химической чистоты вещества. Замѣчательно, что смѣсь нѣкоторыхъ изъ этихъ кислотъ обладаетъ точкою плавленія низшею, чѣмъ каждая кислота сама по себѣ; напр., пальмитиновая кислота плавится около 62°, а стеариновая — около 69°, между тѣмъ какъ смѣсь 1 ч. стеариновой кислоты и 9 ч. пальмитиновой плавится при 60°. Обстоятельство это указываетъ, быть можетъ, на то, что твердыя кислоты, какъ и ле-

тучіе ихъ гомологи, могутъ образовать одна съ другой особыя рыхлыя соединенія.

Одноатомныя непредѣльныя кислоты типа $C_nH_{2n-2}O_2$. 172. Кислоты одноатомныя непредѣльныя $C_nH_{2n-2}O_2$, иначе $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}\\CO\\H\end{matrix}\right\}O$, соотвѣтствующія алкоголямъ $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}\\H\end{matrix}\right\}O$, изслѣдованы нѣсколько болѣе этихъ послѣднихъ, и рядъ ихъ довольно многочисленъ; но члены, извѣстные въ этомъ ряду и гомологичные по эмпирическимъ формуламъ, по всей вѣроятности, не всѣ аналогичны между собою. Одни изъ нихъ способны соединяться прямо съ водородомъ и бромомъ, другіе—нѣтъ. Въ этихъ послѣднихъ, быть можетъ, паи угля соединены между собою плотнѣе, чѣмъ въ первыхъ (ср. § 112). Случаи изомеріи, какъ выше (§ 164) указано, должны бы здѣсь быть довольно многочисленны, и это обстоятельство можетъ служить объясненіемъ не полной аналогіи тѣхъ членовъ этого гомологичнаго ряда, которые нынѣ извѣстны. Доказанныхъ и достаточно изслѣдованныхъ случаевъ изомеріи описываемыхъ кислотъ, впрочемъ, мало; а именно извѣстно, что формулѣ $C_4H_6O_2$ отвѣчаютъ двѣ кислоты—кротоновая и такъ называемая мэтакриловая кислота. Формула $C_5H_8O_2$ принадлежитъ также двумъ кислотамъ, носящимъ различныя названія — ангеликовой и мэтилкротоновой; то же имѣетъ мѣсто и для формулы $C_6H_{10}O_2$, принадлежащей пиротеребиновой и этилкротоновой кислотамъ. До сихъ поръ, однако, еще не установлено, съ достаточной точностью, дѣйствительно ли двѣ послѣднія кислоты одинаковаго состава, но различнаго происхожденія, различны на самомъ дѣлѣ. Кромѣ того, извѣстны случаи изомеріи, гдѣ изомеры стоятъ въ близкой генетической связи другъ съ другомъ: олеиновая кислота $C_{18}H_{34}O_2$ способна переходить, при дѣйствіи азотистой кислоты, въ изомерное видоизмѣненіе, плавящееся при температурѣ значительно высшей, — въ кислоту элайдиновую; подобному же измѣненію въ изомерную кислоту гаидиновую способна подвергаться кислота гипогейная $C_{16}H_{30}O_2$. Для большинства этихъ кислотъ характеристично разложеніе, имѣющее мѣсто при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали и выражающееся уравненіемъ:

$$C_{(n+m)}H_{2(n+m)-2}O_2 + 2KHO = C_nH_{2n-1}KO_2 + C_mH_{2m-1}KO_2 + H_2.$$

Натура образующихся при этомъ разложеніи двухъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ (какъ и продукты ихъ окисленія, см. § 168), очевидно, стоитъ въ зависимости отъ химическаго строенія углеводородной группы C_nH_{2n-1}, находившейся въ частицѣ кислоты, подвергнутой разложенію. При этомъ способѣ разложенія лучше всего обнаруживается то различіе, которое существуетъ между изомерными членами ряда. Такъ, акриловая кислота даетъ при этой реакціи уксусную и муравейную кислоты, кротоновая кислота (изъ растенія Croton Tiglium, дающаго кротоновое масло) даетъ только уксусную кислоту (2 частицы), между тѣмъ какъ ея изомеръ—мэтакриловая кислота даетъ пропіоновую и муравейную кислоты (Frankland и Duppa). Изъ ангеликовой, а также изъ такъ называемой мэтилокротоновой кислотъ получаются кислоты пропіоновая и уксусная; пиротеребиновая же и этилокротоновая кислоты, вмѣстѣ съ уксусной кислотой, даютъ бутириновую (или, можетъ быть, изобутириновую) кислоту [1]). Тѣмъ же путемъ изъ одного изъ высшихъ членовъ, именно изъ — олеиновой кислоты, образуются пальмитиновая и уксусная кислоты. Образованіе уксусной кислоты, при дѣйствіи щелочей, замѣчено также для кислоты цимициновой, найденной Carius'омъ въ одномъ насѣкомомъ изъ порядка клоповъ и обладающей, повидимому, составомъ $C_{15}H_{28}O_2$. Въ то же время, камфолевая кислота $C_{10}H_{18}O_2$, гипогейная кислота $C_{16}H_{30}O_2$ и высшій извѣстный членъ этого ряда — мало-изслѣдованная эруковая кислота $C_{22}H_{42}O_2$, какъ кажется, не даютъ при такомъ разложеніи уксусной кислоты.

Простѣйшій членъ этого ряда $C_2H_2O_2$, соотвѣтствующій винильному алкоголю, не полученъ до сихъ поръ. Судя потому, что непредѣльныхъ производныхъ группы $(CH)'$, которая въ этой кислотѣ должна была бы присутствовать $\left\{\begin{matrix} CH \\ CO \\ H \end{matrix}\right\}O$, еще не удалось приготовить, можно даже сомнѣваться въ ея существованіи.

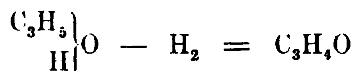
Образованіе и свойства кислотъ $C_nH_{2n-2}O_2$. 173. Только для одной изъ числа описываемыхъ кислотъ извѣстенъ случай синтетиче-

[1]) Если пиротеребиновая и этилокротоновая кислоты дѣйствительно различны, то весьма возможно, что изъ одной изъ нихъ образуется кислота бутириновая, а изъ другой — изобутириновая.

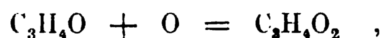
скаго образованія, соотвѣтствующій образованію предѣльныхъ кислотъ: кротоновая кислота получена изъ ціанистаго аллила $C_4H_5N = C_3H_5Cy$ точно также, какъ, напр., уксусная—изъ ціанистаго мэтила (Will и Körner, Claus). Акриловая кислота можетъ тоже образоваться синтетически, но это происходитъ реакціею еще не достаточно выясненною, имѣющею мѣсто при дѣйствіи іодоформа CHJ_3 на этил-алкоголятъ натрія $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$ (Бутлеровъ). Обѣ углеродистыя группы — тѣ самыя, на которыя акриловая кислота можетъ разлагаться (см. выше)—входятъ здѣсь въ соединеніе.

Интересный способъ образованія кислотъ этого ряда, а именно: метакриловой, мэтило- и этило-кротоновой, состоитъ въ отнятіи воды отъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ, получаемыхъ замѣщеніемъ пая кислорода въ щавелевой кислотѣ двумя радикалами C_nH_{2n+1} (см. § 179) — (Frankland и Duppa). Эфиры послѣднихъ кислотъ, подъ вліяніемъ треххлористаго фосфора (а также — фосфорнаго ангидрида) теряютъ воду, обращаясь въ эфиры кислотъ одноатомныхъ непредѣльныхъ: $C_nH_{2n}O_3 - H_2O = C_nH_{2n-2}O_2$. Этимъ способомъ происходятъ: изъ діэтоксаловой (изолейциновой) кислоты этилокротоновая, изъ этмэтоксаловой кислоты — кислота мэтилокротоновая, изъ димэтоксаловой кислоты — кислота мэтакриловая.

Случай образованія чистыми, но не синтетическими реакціями, аналогичными происхожденію кислотъ одноатомныхъ предѣльныхъ, имѣетъ мѣсто для кислотъ акриловой и ангеликовой. Обѣ онѣ получаются окисленіемъ: первая — изъ аллильнаго алкоголя и акролеина (акриловаго альдегида):



$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O - H_2 = C_3H_4O$$



$$C_3H_4O + O = C_3H_4O_2 ,$$

вторая — изъ альдегида своего, находящагося готовымъ въ летучемъ маслѣ римской ромашки (Anthemis nobilis). Окисленіе акролеина въ акриловую кислоту совершается всего лучше дѣйствіемъ окиси серебра, которая при этомъ возстановляется. Изъ остальныхъ кислотъ этого ряда, случай искусственнаго образованія, чистою реакціею, представляютъ кислоты пиротереби-

новая и камфолевая. Первая происходитъ распаденіемъ двуосновной теребиновой кислоты при нагрѣваніи:

Теребиновая кислота
$$C_7H_{10}O_4 \quad = \quad C_6H_{10}O_2 \quad + \quad CO_2,$$

вторая — дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей при возвышенной температурѣ на обыкновенную (лавровую) камфору. Образованіе это представляетъ случай присоединенія воды:

Лавровая камфора.
$$C_{10}H_{16}O \quad + \quad H_2O \quad = \quad C_{10}H_{18}O_2.$$

Остальныя изъ упомянутыхъ выше кислотъ находятся готовыми въ природѣ, и всѣхъ болѣе распространена изъ нихъ кислота олеиновая, которой трехкислотный глицеридъ $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 3(C_{18}H_{33}O) \end{matrix}\right\} O_3$, такъ называемый олеинъ или тріолеинъ, составляетъ жидкую часть значительнаго большинства жировъ, какъ растительныхъ, такъ и животныхъ. Затѣмъ, ангеликовая кислота находится въ корнѣ ангелики (Angelica Archangelica), въ корнѣ сумбулъ и также въ маслѣ кротоновомъ, вмѣстѣ съ кротоновой кислотой, а въ видѣ сложнаго эфира (пейцеданина, см. § 147) встрѣчается въ пейцеданѣ. Гипогейная (физетоловая) кислота открыта въ головномъ жирѣ кашелота и, вмѣстѣ съ арахиновой (см. § 171),—въ земляныхъ орѣхахъ, а эруковая—въ сѣменахъ горчицы.

Акриловая кислота жидка, безцвѣтна, удобно смѣшивается съ водою, пахнетъ сходно съ уксусной кислотой и кипитъ нѣсколько выше 100°, улетучиваясь безъ разложенія. Кротоновая кислота, получаемая изъ кротоноваго масла, жидка и не застываетъ при—7°, а приготовленная изъ ціанистаго аллила—тверда, кристаллична и плавится около 72°. Будутъ ли это два изомерныя видоизмѣненія, или жидкое состояніе первой условливается примѣсями,—вопросъ еще не разрѣшенный. Ангеликовая кислота кристаллична, плавится при 45° и кипитъ при 191°, изомерная ей мэтилокротоновая кислота тоже кристаллична, но плавится при 62°. Пиротеребиновая кислота жидка, маслообразна, кипитъ при 210°, а этилокротоновая кислота кристаллична и плавится при 39,5° [1]); гипогейная — плавится около 35°, ея изомеръ —

---

[1]) Физическія свойства всѣхъ этихъ кислотъ необходимо изучить по точнѣе, прежде чѣмъ пользоваться ими для отвѣта на вопросъ объ изомеріи или тожествѣ кислотъ.

кислота гаидиновая — около $+38°$, олеиновая — при $+14°$ и застываетъ опять при $+4°$, а изомерная съ нею кислота элайдиновая плавится при $+43°$. Олеиновая и гипогейная кислоты не улетучиваются безъ разложенія и даютъ, при нагрѣваніи, двуатомную двуосновную кислоту себациновую $C_{10}H_{18}O_4$ (см. § 186), а элайдиновая кислота можетъ возгоняться. Олеиновая кислота обладаетъ еще способностью поглощать кислородъ воздуха и измѣняться при этомъ. Азотная кислота при кипяченіи разлагаетъ ее, образуя различныя двуатомныя двуосновныя кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_4$ (янтарную кислоту и ея гомологи) и, также, одноатомныя жирныя летучія кислоты.

Непредѣльность описываемыхъ кислотъ выражается въ способности, доказанной для многихъ изъ нихъ, прямо соединяться. Акриловая и кротоновая кислоты могутъ при дѣйствіи амальгамы натрія присоединять H_2 и переходить—первая въ пропіоновую, а вторая въ бутириновую кислоты (Linnemann, Cahours); ангеликовая (Jaffe), олеиновая (Overbeck), элайдиновая (Burg), гипогейная (H. Schröder) и эруковая (R. Otto) кислоты присоединяютъ къ себѣ прямо Br_2. Происходящія бромистыя соединенія опять легко теряютъ бромъ подъ вліяніемъ насцированнаго водорода. Такое отношеніе имѣетъ мѣсто для двубромистыхъ соединеній кислотъ ангеликовой, олеиновой, элайдиновой и эруковой, между тѣмъ какъ бромистое соединеніе кротоновой кислоты можетъ обмѣнивать при этихъ условіяхъ свой бромъ на водородъ. При дѣйствіи ѣдкаго кали бромистыя соединенія могутъ выдѣлять бромистый водородъ и давать кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$ (см. § 174). При извѣстныхъ условіяхъ можно также изъ бромистыхъ соединеній перейти къ кислотамъ, содержащимъ большее количество кислорода.

Нѣкоторыя изъ солей этихъ кислотъ заслуживаютъ болѣе подробнаго разсмотрѣнія. Для акриловой кислоты довольно характеристичны серебряная и свинцовая соли.—Первая имѣетъ видъ кристаллическаго порошка, чернѣетъ довольно быстро подъ вліяніемъ свѣта или при нагрѣваніи въ растворѣ, и обладаетъ способностью, если ее нагрѣваютъ въ сухомъ видѣ, разлагаться съ легкимъ взрывомъ, отдѣляя желтые пары и оставляя рыхлую массу металлическаго серебра. Акрилокислый свинецъ кристаллизуется въ тонкихъ перепутанныхъ шелковистыхъ иглахъ.— Олеинокислая соль натрія, вмѣстѣ съ такими же солями кислотъ пальмитиновой и стеариновой, находится въ составѣ обыкновеннаго (твердаго) мыла.

Олеинокислый свинецъ характеризуется растворимостью въ эфирѣ—свойство, которымъ пользуются для его отдѣленія отъ свинцовыхъ солей упомянутыхъ твердыхъ жирныхъ кислотъ, и для приготовленія олеиновой кислоты въ чистомъ состояніи.

Непредѣльныя одноатомныя кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$. 174. Въ гомологичномъ рядѣ кислотъ $C_nH_{2n-4}O_2$ извѣстны только немногіе члены. Случай изомеріи, напоминающей отношеніе между олеиновой и элайдиновой кислотой, открытъ только для простѣйшей изъ извѣстныхъ здѣсь кислотъ $C_6H_8O_2$, т. е. для члена, соотвѣтствующаго, по количеству углерода, кислотѣ капроновой. Формула эта принадлежитъ кислотѣ парасорбиновой — веществу маслообразному, кипящему при 221°, болѣе плотному, нежели вода,—и кислотѣ сорбиновой, которая кристаллизуется въ длинныхъ иглахъ, растворяется мало въ холодной водѣ, довольно легко—въ кипящей, легко въ алкоголѣ и эфирѣ и, въ сухомъ состояніи, плавится около 134°. Парасорбиновая кислота получается перегонкою изъ сока незрѣлыхъ ягодъ рябины (Sorbus aucuparia), а сорбиновая кислота образуется изъ парасорбиновой, при нагрѣваніи ея съ твердымъ ѣдкимъ кали, или съ крѣпкой сѣрной кислотой, а также—при продолжительномъ кипяченіи съ концентрированной соляной кислотой.

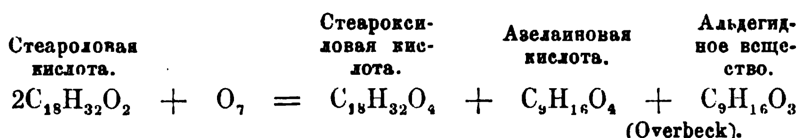
Другой членъ этого ряда, кислота бензолеиновая $C_7H_{10}O_2$—жидкое тѣло, тяжеле воды, обладающее непріятнымъ запахомъ, напоминающимъ валеріановую кислоту—получается присоединеніемъ выдѣляющагося водорода (при дѣйствіи амальгамы натрія и воды) къ кислотѣ бензойной $C_7H_6O_2$ (Kolbe, Herrmann). Та же формула, $C_7H_{10}O_2$, приписывается кислотѣ, названной гидробензойною (Otto), полученной, въ видѣ только соли, особыми превращеніями изъ кислоты гиппуровой — вещества, содержащаго азотъ. Бензолеиновая и гидробензойная кислоты представляютъ, быть можетъ, одно и то же тѣло.

Могущая относиться сюда же кислота камфиновая $C_{10}H_{16}O_2$, существованіе которой еще требуетъ подтвержденія, образуется, по предположенію Berthelot, вмѣстѣ съ борнеоломъ, изъ лавровой камфоры, при дѣйствіи ѣдкаго кали (см. § 138). Къ борнеолу эта кислота должна относиться такъ, какъ, вообще, одноатомныя предѣльныя кислоты относятся къ своимъ алкоголямъ.

Лучше изслѣдованы нѣкоторые высшіе члены этого ряда, интересный способъ образованія которыхъ состоитъ въ отнятіи 2HBr

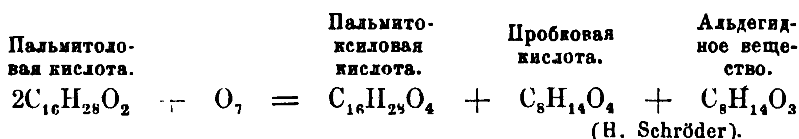
отъ бромистыхъ соединеній кислотъ состава $C_nH_{2n-2}O_2$, что совершается при дѣйствіи щелочей. Этимъ путемъ изъ двубромистой олеиновой кислоты получена хорошо кристаллизующаяся стеароловая кислота $C_{18}H_{32}O_2$, плавящаяся при 48°, изъ двубромистой гипогейной — пальмитоловая кислота $C_{16}H_{28}O_2$, (тоже кристаллична; т. пл. 42°) и изъ двубромистой эруковой кислоты — кислота бегеноловая $C_{22}H_{40}O_2$. Стеароловая кислота способна соединяться съ 2-мя и 4-мя паями брома.

Для двухъ послѣднихъ кислотъ доказано интересное превращеніе: при окислительномъ дѣйствіи дымящей азотной кислоты каждая изъ нихъ даетъ болѣе богатую кислородомъ кислоту съ тѣмъ же содержаніемъ угля и водорода, какъ и въ самихъ кислотахъ $C_nH_{2n-4}O_2$, затѣмъ двуатомную двуосновную предѣльную кислоту съ половиннымъ количествомъ угля, и наконецъ вещество, относящееся, повидимому, къ этимъ послѣднимъ кислотамъ, какъ альдегидъ. Превращенія эти могутъ быть представлены слѣдующими уравненіями:



Стеароловая кислота.				Стеароксиловая кислота.		Азелаиновая кислота.		Альдегидное вещество.
$2C_{18}H_{32}O_2$	$+$	O_7	$=$	$C_{18}H_{32}O_4$	$+$	$C_9H_{16}O_4$	$+$	$C_9H_{16}O_3$

(Overbeck).



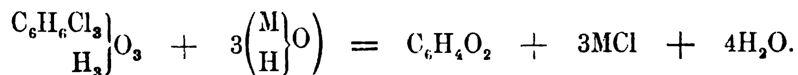
Пальмитоловая кислота.				Пальмитоксиловая кислота.		Пробковая кислота.		Альдегидное вещество.
$2C_{16}H_{28}O_2$	$+$	O_7	$=$	$C_{16}H_{28}O_4$	$+$	$C_8H_{14}O_4$	$+$	$C_8H_{14}O_3$

(H. Schröder).

Что касается непредѣльныхъ кислотъ $C_nH_{2n-6}O_2$, то онѣ, какъ и соотвѣтствующіе имъ алкоголи, почти еще совсѣмъ не извѣстны. Судя по эмпирической формулѣ, сюда могла бы отнестись кислота теребентиловая $C_8H_{10}O_2$, получаемая пропусканіемъ паровъ терпина чрезъ нагрѣтую смѣсь извести и ѣдкаго натра. Вещество это бѣло, кристаллично, плавится при 90°, способно улетучиваться почти не разлагаясь, и мало растворяется въ холодной водѣ. Сюда же можетъ быть причислена кислота линолеиновая, составъ которой выражается формулой $C_{16}H_{26}O_2$ (Süssenguth). Глицеридъ ея находится, вмѣсто глицерида олеиновой кислоты, въ маслѣ льняномъ и, вообще, въ высыхающихъ маслахъ.

Непредѣльныя (ароматическія) кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$. 175а. Кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$, совершенно также, какъ углеводороды и алко-

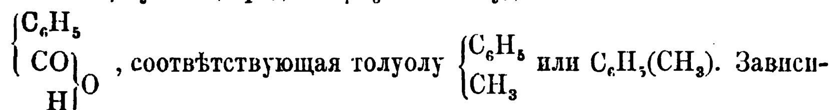
голи равной съ ними н предѣльности, являются, по своимъ превращеніямъ, аналогами кислотъ одноатомныхъ предѣльныхъ и, отличаясь значительною прочностью, обнаруживаютъ большую способность подвергаться замѣщеніямъ. Если не принимать ипотезы, по которой ароматическимъ веществамъ свойственна особая группировка углеродныхъ паевъ, при чемъ простѣйшій возможный случай такой группировки требуетъ шести паевъ углерода (ср. § 115а), то можно было бы допустить, что простѣйшій теоретически возможный членъ этого ряда будетъ содержать въ частицѣ C_5 (ср. § 74). Но онъ не извѣстенъ, и простѣйшимъ членомъ здѣсь является кислота $C_6H_4O_2$, которая тоже не можетъ считаться дѣйствительнымъ аналогомъ высшихъ настоящихъ ароматическихъ кислотъ этого ряда. Въ этихъ послѣднихъ находится фенильная (бензольная) группировка шести углеродныхъ паевъ, и надо допустить, что ни одинъ изъ сгруппированныхъ такимъ образомъ паевъ углерода не можетъ быть связанъ тремя единицами сродства съ паями другихъ элементовъ; а такой то именно способъ связи должно принять въ кислотѣ $C_6H_4O_2$ = $\begin{cases} C_5H_3 \\ CO(HO) \end{cases}$, равно какъ и въ соотвѣтствующихъ ей — первичномъ алкоголѣ $\begin{cases} C_5H_3 \\ CH_2(HO) \end{cases}$ и углеводородѣ $\begin{cases} C_5H_3 \\ CH_3 \end{cases} = C_6H_6$. Такой углеводородъ не былъ бы, однако, бензоломъ, такъ какъ въ послѣднемъ вовсе не находится группа CH_3, изъ него нельзя получить ни первичнаго алкоголя, ни галоиднаго производнаго, способнаго къ двойному обмѣну. Формула $C_6H_4O_2$ приписывается колловой кислотѣ, полученной окисленіемъ клея (Fröhde), кислотѣ, образующейся, на ряду съ другими продуктами, при дѣйствіи азотной кислоты на каменноугольный деготь (Warren de la Rue и Hugo Müller) и кислотѣ бензеновой (Carius). Послѣдняя, слѣдуя Carius'у, повидимому тожественна съ двумя первыми. Нужно, впрочемъ, замѣтить что данныя относительно всѣхъ этихъ кислотъ требуютъ дальнѣйшихъ подтвержденій. Бензеновая кислота, кажется, образуется при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на не полный хлорангидридъ, получаемый присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ бензолу:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_6Cl_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_3 + 3\left(\begin{matrix} M \\ H \end{matrix}\right\}O\Big) = C_6H_4O_2 + 3MCl + 4H_2O.$$

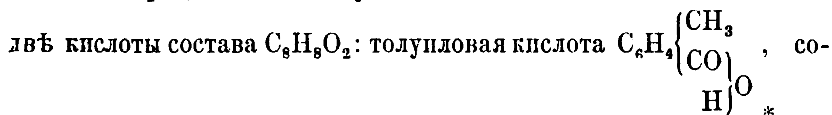
Внѣшнія свойства бензеновой кислоты какъ будто подобны свойствамъ бензойной кислоты. При перегонкѣ кислоты бензеновой со щелочами происходитъ жидкость, считаемая Carius'омъ за новый углеводородъ, — непосредственно низшій гомологъ бензола — пентолъ C_5H_4.

Что касается до дѣйствительно ароматическихъ кислотъ, содержащихъ бензольную группировку шести углеродныхъ паевъ, то ихъ извѣстно довольно много, между ними есть и такія, которыя изомерны между собою. Полученныя до сихъ поръ кислоты представляютъ, однако, сравнительно лишь незначительное количество веществъ, существованіе которыхъ въ этомъ рядѣ можно предвидѣть теоретически (ср. § 115a). Если, согласно съ фактами, принять, что всѣ шесть паевъ водорода въ бензолѣ равноцѣнны, а въ фенилѣ $(C_6H_5)'$ (одноатомномъ бензольномъ остаткѣ) химическое значеніе всѣхъ или нѣкоторыхъ водородныхъ паевъ не одинаково, то получается при болѣе сложныхъ ароматическихъ кислотахъ, какъ и при соотвѣтствующихъ имъ углеводородахъ, два вида изомеріи. Одинъ изъ нихъ стоитъ въ зависимости отъ различія тѣхъ группъ, которыми замѣщается бо́льшее или меньшее количество паевъ водорода въ бензолѣ; другой видъ долженъ зависѣть, при одинаковой натурѣ замѣщающихъ группъ, только отъ того обстоятельства, что эти группы замѣщаютъ въ бензольномъ остаткѣ водородные паи не одинаковаго химическаго значенія (ср. также §§ 115a, 115b и 123). Такъ какъ химическое значеніе всѣхъ шести паевъ водорода въ бензолѣ, повидимому, одинаково, то должна существовать только одна кислота состава $C_7H_6O_2$, такъ же, какъ существуетъ только одинъ, соотвѣтствующій ей, углеводородъ C_7H_8. Это будетъ бензойная кислота



$\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$, соотвѣтствующая толуолу $\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ или $C_6H_5(CH_3)$. Зависимость между бензоломъ, бензойной кислотой и толуоломъ фактически подтверждается, какъ образованіемъ бензола изъ бензойной кислоты (§ 115a), такъ и обратно, образованіемъ толуола изъ бензола (§ 115a), бензильнаго алкоголя изъ толуола (§ 139) и т. д.

Если не принять во вниманіе только что упомянутый второй видъ изомеріи, то должны существовать и дѣйствительно извѣстны двѣ кислоты состава $C_8H_8O_2$: толуиловая кислота



$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$, со-

отвѣтствующая ксилолу $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ и альфа(изо)толуиловая кислота $\begin{cases}C_6H_5\\CH_2\\CO\\H\end{cases}O$, соотвѣтствующая этилбензолу $\begin{cases}C_6H_5\\CH_2\\CH_3\end{cases}$ или $C_6H_5(C_2H_5)$. Химическое строеніе этихъ кислотъ доказывается нѣкоторыми способами ихъ образованія. Такъ, толуиловая кислота получается окисленіемъ ксилола, а альфа-толуиловая можетъ быть получена изъ ціанистаго бензила $C_6H_5(CH_2Cy)$. Другіе случаи изомеріи кислотъ $C_8H_8O_2$ пока еще не извѣстны.

Формулѣ $C_9H_{10}O_2$ должны отвѣчать пять изомерныхъ кислотъ, различающихся неодинаковостью группъ, замѣщающихъ бензольный водородъ:

1.

$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO(HO)\end{cases}$, соотвѣтствующая — триметилбензолу (кумолъ изъ каменноугольнаго дегтя). $C_6H_3(CH_3)_3$

2.

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2[CO(HO)]\end{cases}$

3.

$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CO(HO\end{cases}$

(2 и 3), соотвѣтствующія — мэтил-этил-бензолу. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$

4.

$C_6H_5\left[CH\begin{cases}CH_3\\CO(HO)\end{cases}\right]$, соотвѣтствующая — псейдопропил-бензолу. $C_6H_5[CH(CH_3)_2]$

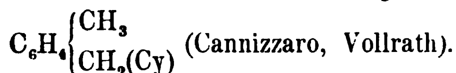
5.

$C_6H_5\left(CH_2[CH_2(CO,HO)]\right)$, соотвѣтствующая — пропил-бензолу. $C_6H_5[CH_2(C_2H_5)]$.

Дѣйствительно, извѣстно пять изомерныхъ кислотъ состава $C_9H_{10}O_2$, именно ксилиловая, мезитиленовая, альфа-ксилиловая, этило-бензойная и гомо-толуиловая (кумоиловая, гидрокоричная) кислоты. Однако, химическое строеніе этихъ кислотъ, повидимому, не соотвѣтствуетъ всѣмъ пяти приведеннымъ формуламъ.

Ксилиловая кислота получается синтетически, путемъ замѣны пая брома въ бромоксилолѣ $C_6H_3Br(CH_3)_2$ группою $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ (Kekulé), или окисленіемъ кумола изъ каменноугольнаго дегтя $C_6H_3(CH_3)_3$ азотной кислотой (G. Hirzel и Beilstein). Оба способа образованія позволяютъ придать ксилиловой кислотѣ строеніе, согласное съ формулой 1-й.—Мезитиленовая кислота образуется при осторожномъ окисленіи мезитилена слабой азотной кислотой (Fittig), а такъ какъ мезитиленъ, во всякомъ случаѣ, содержитъ три мэтильныхъ группы, $3CH_3$ (ср. § 115a), то мезитиленовой кислотѣ должна принадлежать та же сокращенная раціональная формула, что и ксилиловой кислотѣ: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\CO(HO)\end{matrix}\right.$. Различіе между обѣими кислотами, поэтому, лежитъ или въ различномъ способѣ связи углеродныхъ паевъ группы C_6H_3, или (если принять въ мезитиленѣ тотъ же способъ связи, что и въ бензолѣ (Kekulé)) въ томъ, что въ обоихъ случаяхъ замѣмѣщающія группы различно распредѣлены относительно шести паевъ углерода. При такомъ допущеніи здѣсь имѣетъ, слѣдовательно, мѣсто второй изъ выше указанныхъ видовъ изомеріи.

Альфа-ксилиловая кислота обладаетъ строеніемъ, выраженнымъ второю формулой, что въ достаточной мѣрѣ подтверждается ея синтетическимъ образованіемъ изъ ціанистаго толила

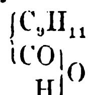

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2(Cy)\end{matrix}\right.$ (Cannizzaro, Vollrath).

Строеніе этило-бензойной кислоты должно отвѣчать формулѣ 3-й, согласно образованію ея при окисленіи діэтил-бензола $C_6H_4(C_2H_5)_2$ слабой азотной кислотой (Fittig и König). Что касается до гомо-толуиловой кислоты, то ей, быть можетъ, принадлежитъ 5-я изъ приведенныхъ сокращенныхъ структурныхъ формулъ; твердо же установлено, что въ гомо-толуиловой кислотѣ содержится та же группировка девяти углеродныхъ паевъ, что и въ коричной кислотѣ (см. § 177) (изъ которой получается гомо-толуиловая путемъ присоединенія водорода). Изъ этихъ девяти паевъ углерода, во всякомъ случаѣ, шесть сохраняютъ бензольную группировку въ обѣихъ кислотахъ; на это указываетъ легкій переходъ ихъ въ бензольныя производныя. Какъ бы то ни было, ясно, что изъ тѣхъ изомерныхъ кислотъ, $C_9H_{10}O_2$, формулы которыхъ даны выше, не извѣстна, по крайней

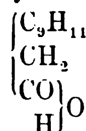
мѣрѣ, одна; различіе же между двумя изъ нихъ, ксилиловой и мезитиленовой, сводится не на различіе группъ, связанныхъ съ бензольнымъ остаткомъ, а представляетъ случай изомеріи другаго рода.

Къ болѣе сложнымъ ароматическимъ кислотамъ принадлежатъ: куминовая кислота $C_{10}H_{12}O_2$, получаемая окисленіемъ куминоваго альдегида, который въ готовомъ видѣ находится въ летучемъ маслѣ римскаго тмина (Cuminum cyminum), и кислота гомо-куминовая $C_{11}H_{14}O_2$. Химическое строеніе этихъ кислотъ вовсе не установлено, и можно только съ увѣренностью сказать, что первой отвѣчаетъ не слѣдующая сокращенная раціональная формула: $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\ CO(HO)\end{cases}$, а другая. Дѣйствительно, теряя углекислоту, куминовая кислота даетъ не триметил-бензолъ $C_6H_3(CH_3)_3$ (кумолъ изъ каменноугольнаго дегтя), а особый, изомерный ему, кумолъ. Такъ какъ гомо-куминовая кислота была получена изъ ціанангидрида кумиловаго алкоголя (Rossi), то, очевидно, строеніе ея находится въ извѣстномъ соотношеніи къ строенію куминовой кислоты, что можетъ быть представлено слѣдующими сокращенными раціональными формулами:

Куминовая к.



Гомо-куминовая к.



Изъ кислотъ большей сложности надо поставить въ тотъ же рядъ кислоту сикоцериловую $C_{18}H_{28}O_2$, получаемую окисленіемъ сикоцерильнаго алкоголя; съ нею, если сдѣланныя наблюденія (Порре) вѣрны, изомерна кислота аксиновая (находящаяся въ жирѣ особой породы коккусовъ), отличающаяся жидкимъ состояніемъ при обыкновенной температурѣ и, вообще, по свойствамъ, уклоняющаяся отъ ароматическихъ кислотъ.

175b. Существуютъ различные общіе способы синтетическаго полученія ароматическихъ кислотъ. Сюда относится указанное выше образованіе ихъ изъ соотвѣтствующихъ ціанистыхъ соединеній, аналогично предѣльнымъ кислотамъ. Бензойная кислота можетъ быть, такимъ образомъ, приготовлена изъ ціанистаго фенила. Другой случай синтетическаго образованія радикала бен-

зойной кислоты, представляетъ дѣйствіе фосгена (хлорокиси углерода) на бензолъ (Гарничъ-Гарницкій):

Хлористый бензоилъ.

$$C_6H_6 + COCl_2 = \begin{cases} C_6H_5 \\ COCl \end{cases} + HCl.$$

Получаемый, такимъ образомъ, хлорангидридъ бензойной кислоты легко превратить въ нее водою.

Третій общій синтетическій способъ образованія ароматическихъ кислотъ, (Kekulé) заключается въ совмѣстномъ дѣйствіи углекислоты и натрія на однообромленные ароматическіе углеводороды. При этомъ, пай брома замѣщается группой $\left.\begin{matrix} CO \\ Na \end{matrix}\right\} O$ и получается натронная соль ароматической кислоты. Изъ монобромбензола получена такимъ образомъ бензойная кислота, изъ монобромтолуола — толуиловая (настоящая) кислота, изъ монобромксилола — новая кислота ксилиловая, $C_9H_{10}O_2$. Принимая во вниманіе изомерію одногалоидныхъ производныхъ ароматическихъ углеводородовъ (см. § 115), должно ожидать, что этимъ способомъ могутъ быть приготовлены различныя изомерныя ароматическія кислоты съ опредѣленнымъ, извѣстнымъ строеніемъ.

Общимъ способомъ образованія, который можетъ разсматриваться, какъ не прямой синтезъ ароматическихъ кислотъ, слѣдуетъ считать ихъ происхожденіе при окисленіи ароматическихъ углеводородовъ (см. § 115b). Этотъ способъ образованія, а равно и вышеупомянутые способы синтеза, въ большинствѣ случаевъ, позволяютъ, какъ и указано ранѣе (§ 175a), судить о химическомъ строеніи получаемыхъ кислотъ съ достаточною степенью вѣроятности.

Чистой, но не прямой синтетической реакціей — окисленіемъ соотвѣтствующихъ алкоголей или альдегидовъ (см. § 146) — получены многія ароматическія кислоты. Кромѣ этихъ, болѣе или менѣе общихъ способовъ образованія, можно упомянуть, что бензойная кислота образуется еще изъ соотвѣтствующихъ двуатомныхъ кислотъ. Такъ двуатомная салициловая кислота $C_7H_6O_3$ превращается пятихлористымъ фосфоромъ въ хлорангидридъ $C_7H_4OCl_2$, который, при обработкѣ водою, даетъ монохлоренную кислоту $C_7H_5ClO_2$, переходящую дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода въ кислоту бензойную.

Наконецъ, нѣкоторыя кислоты описываемаго ряда встрѣчаются въ готовомъ состояніи въ природѣ, въ видѣ свободномъ или въ

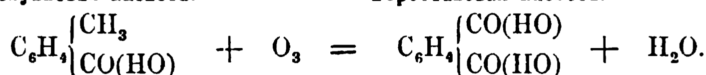
соединеніяхъ. Особенно распространена изъ нихъ — бензойная (росноладанная) кислота, присутствующая въ бензойной смолѣ (росномъ ладанѣ), въ толуанскомъ бальзамѣ, въ смолѣ, называемой драконовой кровью и проч. Она находится иногда также въ мочѣ травоядныхъ, а особое азотистое амидное соединеніе, такъ называемая гиппуровая кислота—вещество, заключающее радикалъ бензойной кислоты и легко дающее ее—представляетъ постоянную составную часть этой мочи. Есть также не мало веществъ природныхъ, дающихъ простыми превращеніями кислоту бензойную или ея гомологи: летучее масло горькаго миндаля представляетъ, напр., бензойный альдегидъ, а кислородная часть летучихъ маслъ римскаго тмина и водяной цикуты—куминовый альдегидъ.

Физическія и химическія свойства кислотъ $C_nH_{2n-8}O_2$. 176. Непредѣльныя ароматическія кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$ характеризуются вообще способностью кристаллизоваться легко, посредствомъ возгонки или изъ растворовъ, въ бѣлыхъ, рыхлыхъ, игольчатыхъ или пластинчатыхъ кристаллахъ. Всѣ онѣ трудно растворимы въ холодной водѣ, и довольно легко въ кипящей, — легко въ алкоголѣ и эфирѣ. Кипящій, насыщенный водяной растворъ, при охлажденіи, обыкновенно застываетъ въ кристаллическую массу, и, передъ началомъ кристаллизаціи, не рѣдко дѣлается молочнымъ, не прозрачнымъ. Большинство этихъ кислотъ (за исключеніемъ гомотолуиловой, плавящейся при 47°) плавится выше 100°, но, не смотря на то, при кипяченіи съ водою, не растворившаяся часть ихъ часто можетъ расплавляться подъ растворомъ въ маслообразную жидкость. Кислоты эти, вообще, улетучиваются безъ разложенія, образуя паръ, вызывающій, при вдыханіи его, кашель. Изомерныя видоизмѣненія этихъ кислотъ отличаются другъ отъ друга, то различной плавкостью и температурой кипѣнія, или растворимостью, то различіемъ своихъ кристаллическихъ формъ и различными свойствами образуемыхъ ими солей.

Что касается до химическихъ отношеній ароматическихъ кислотъ, то онѣ, вообще, обнаруживаютъ довольно сильныя кислыя свойства, легко образуютъ соли и разлагаютъ соли углекислыя, вытѣсняя углекислоту. — Соли щелочныхъ металловъ ароматическихъ кислотъ, вообще, довольно легко растворимы и могутъ кристаллизоваться; соли металловъ землисто-щелочныхъ и различныхъ тяжелыхъ металловъ, обыкновенно, трудно растворимы или не растворимы почти вовсе.

Особенную склонность обнаруживаютъ ароматическія кислоты, какъ выше замѣчено, къ замѣщеніямъ: не только хлоръ и бромъ даютъ съ ними продукты бо̀льшаго или меньшаго охлоренія, но и крѣпкая азотная кислота легко ихъ нитруетъ. — Замѣчательно также, что здѣсь извѣстенъ случай прямаго раскисленія: бензойная кислота, дѣйствіемъ амальгамы натрія, превращается, частью, въ бензойный альдегидъ, который, далѣе, переходитъ въ бензильный алкоголь, частью—въ бензолеиновую кислоту. Замѣчательно еще различіе, обнаруживаемое изомерными кислотами, при окисленіи. При дѣйствіи смѣси двухромокислаго калія и сѣрной кислоты, альфа-толуиловая кислота даетъ масло горькихъ миндалей и бензойную кислоту (Strecker и Möller), а толуиловая кислота превращается въ (двуатомную двуосновную) терефталевую кислоту (Beilstein), подобно тому, какъ бутириновая въ янтарную:

Толуиловая кислота. **Терефталевая кислота.**

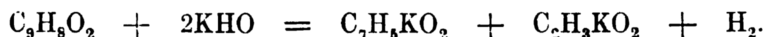


$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO(HO)\end{cases} + O_3 = C_6H_4\begin{cases}CO(HO)\\CO(HO)\end{cases} + H_2O.$$

Также различно относятся къ окисленію кислоты $C_9H_{10}O_2$; ксилиловая кислота $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO(HO)\end{cases}$ даетъ при болѣе энергичномъ окисленіи двуосновную инсолиновую кислоту $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO(HO)\\CO(HO)\end{cases}$, мезитиленовая — трехосновную тримезиновую кислоту $C_6H_3[CO(HO)]_3$. Этилобензойная (а вѣроятно, и альфа-ксилиловая) переходитъ въ терефталевую кислоту, между тѣмъ какъ гомо-толуиловая превращается въ угольную кислоту и въ масло горькихъ миндалей, или въ бензойную кислоту (ср. § 115b). Другіе случаи разложенія этихъ кислотъ, вообще, аналогичны превращеніямъ кислотъ одноатомныхъ предѣльныхъ: при сухой перегонкѣ со щелочами, онѣ теряютъ CO_2 и даютъ углеводороды C_nH_{2n-6} (см. § 114); при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ солей ихъ, получаются соотвѣтствующіе кетоны (напр., изъ бензойнокислаго кальція происходитъ, такъ называемый, бензофенонъ $CO\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$, ср. § 114), а при перегонкѣ смѣси тѣхъ же солей съ солью муравейной, происходятъ альдегиды.—Стремленіе къ распаденію на углеводородъ и углекислоту, у ароматическихъ кислотъ, повидимому, больше, чѣмъ у кислотъ

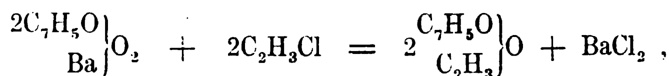
предѣльныхъ: бензойная кислота, напр., распадается даже безъ содѣйствія щелочи, при пропусканіи ея паровъ чрезъ раскаленную трубку, на бензолъ и углекислоту.

Непредѣльныя кислоты $C_nH_{2n-10}O_2$. 177. Между кислотами $C_nH_{2n-10}O_2$ изслѣдована преимущественно только одна кислота коричная или циммтовая $C_9H_8O_2$. Къ кислотамъ предыдущаго непредѣльнаго ряда это вещество относится также, какъ нѣкоторыя кислоты $C_nH_{2n-2}O_2$ (акриловая кислота и проч.) къ кислотамъ предѣльнымъ $C_nH_{2n}O_2$. Въ самомъ дѣлѣ, коричная кислота не только обладаетъ способностью, подобно, напр., акриловой кислотѣ, легко присоединять два одноатомныхъ пая и переходить къ типу $C_nH_{2n-8}O_2$ (съ бромомъ она даетъ дибромогомотолуиловую кислоту $C_9H_8Br_2O_2$), но производитъ также, при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали, съ выдѣленіемъ водорода, бензойную и уксусную кислоты:



$$C_9H_8O_2 + 2KHO = C_7H_5KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

На оборотъ, коричная кислота можетъ быть приготовлена и синтетически изъ этихъ двухъ группъ. Такъ, она образуется (Гарничъ-Гарницкій), если на бензойнокислый баритъ дѣйствуетъ хлор-ацетенъ C_2H_3Cl (получаемый дѣйствіемъ хлорокиси углерода на уксусный альдегидъ). При этомъ, замѣщенію подвергается, собственно говоря, металлъ, соединенный съ углеродомъ радикала только посредственно, чрезъ пай кислорода



$$2\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 + 2C_2H_3Cl = 2\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O + BaCl_2,$$

и долженъ былъ бы произойти особый бензойнокислый эфиръ, но такъ какъ въ коричной кислотѣ всѣ паи угля непосредственно соединены между собою, то надобно принять, что, вслѣдъ за тѣмъ, одинъ пай водорода изъ радикала и группа C_2H_3 мѣняются свои и мѣстами такъ, что изъ $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$ происходитъ коричная кислота $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$ [1]). Такъ какъ коричная кислота можетъ быть

[1]) Подобный же обмѣнъ предполагаетъ образованіе бромовалеріановой или бромобензойной кислоты, дѣйствіемъ брома на валеріанокислое (Бородинъ) и на бензойнокислое серебро (Peligot).

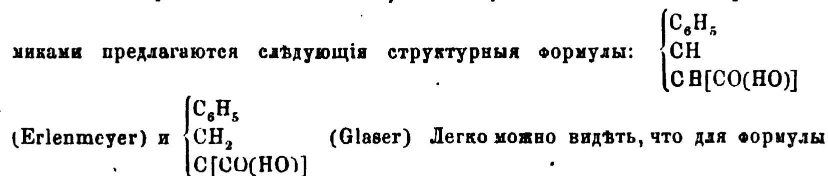
получена окисленіемъ своего альдегида (летучаго масла корицы), а альдегидъ этотъ можетъ быть приготовленъ синтетически изъ бензойнаго альдегида и хлорангидрида уксусной кислоты (Bertagnini), то синтезъ коричной кислоты возможенъ еще и этимъ путемъ. Коричная кислота можетъ также быть получаема окисленіемъ соотвѣтствующаго ей алкоголя, коричнокислый сложный эфиръ котораго находится въ готовомъ состояніи, въ природѣ (см. § 141). — Наконецъ, коричная кислота, кромѣ нахожденія въ только что упомянутомъ сложномъ эфирѣ, заключается еще въ перувіанскомъ бальзамѣ, въ видѣ сложнаго эфира бензильнаго алкоголя (коричнокислаго бензила, циннамеина). По наружному виду и, вообще, по физическимъ свойствамъ, коричная кислота сходна съ бензойной и ея гомологами. Подобно имъ, и при тѣхъ же условіяхъ, она можетъ разлагаться на углекислоту и циннамолъ или стиролъ (см. § 116).

Съ коричной кислотой изомерны атроповая и изатроповая кислоты; онѣ обѣ образуются потерей воды изъ троповой кислоты $C_9H_{10}O_3$, происходящей распаденіемъ алкалоида атропина [1]).

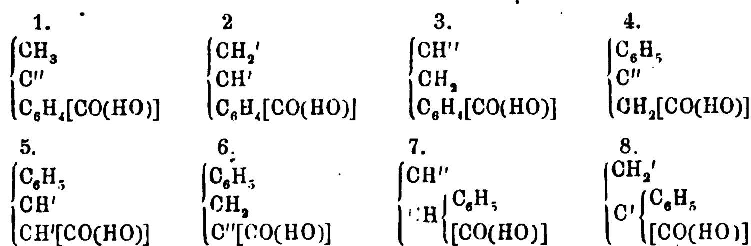
177 а. Не такъ давно получена еще болѣе непредѣльная кислота, принадлежащая къ ряду $C_nH_{2n-14}O_2$ (A. W. Hoffman). Эта кислота $C_{11}H_6O_2$ такъ же относится къ нафталину, какъ бензойная — къ бензолу, и образуется при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей

---

[1]) Химическое строеніе изомерныхъ кислотъ атроповой и изатроповой, остается совершенно не извѣстнымъ, а для коричной кислоты нѣкоторыми химиками предлагаются слѣдующія структурныя формулы:



Легко можно видѣть, что для формулы $C_9H_8O_2$ теоретически возможны, слѣдующіе восемь случаевъ строенія:

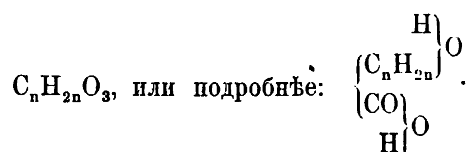


на соотвѣтствующій нитрилъ $C_{11}H_7N$ (ціанангидридъ нафтильнаго алкоголя), происходящій потерею воды изъ нафтилформамида $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\CHO\\H\end{matrix}\right\}N$, при перегонкѣ послѣдняго съ крѣпкой соляной кислотой.

б) Двуатомныя кислоты или дигидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1) Двуатомныя одноосновныя кислоты.

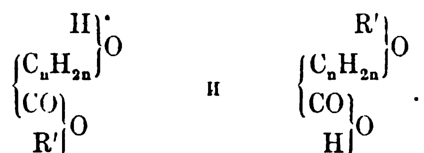
Двуатомныя одноосновныя предѣльныя кислоты вообще. Ихъ изомерія. 178. Самое обозначеніе кислотъ этимъ именемъ двуатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ — уже указываетъ на ихъ общую формулу. Изъ двухъ водяныхъ остатковъ, одинъ находится здѣсь въ соединеніи съ окисленнымъ углемъ (въ группѣ $[CO(HO)]' = \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, см. § 162), другой — съ группой углеводородной. Очевидно, что углеводородная группа, насыщаемая, съ одной стороны, водянымъ остаткомъ, съ другой — группой $\left(\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$, должна быть двуатомна въ предѣльныхъ кислотахъ, т. е. представлять углеводородъ ряда C_nH_{2n}. И такъ, общая формула двуатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ:



$$C_nH_{2n}O_3, \text{ или подробнѣе: } \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\(C_nH_{2n}\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}(CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}.$$

Первая (эмпирическая) формула отличается отъ общей формулы одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ только лишнимъ паемъ кислорода. Вторая (раціональная) формула позволяетъ a priori сдѣлать заключенія о химическихъ отношеніяхъ описываемыхъ кислотъ — заключенія, вполнѣ оправдываемыя фактами. Во первыхъ, ясно, что опредѣленныя превращенія, свойственныя гидратамъ и условливаемыя присутствіемъ водяныхъ остатковъ, могутъ являться у этихъ кислотъ, какъ и у двуатомныхъ алкоголей, въ двухъ степеняхъ: замѣщенію можетъ подвергаться одинъ пай водорода или оба пая этого водорода, — одинъ водяной остатокъ или оба во-

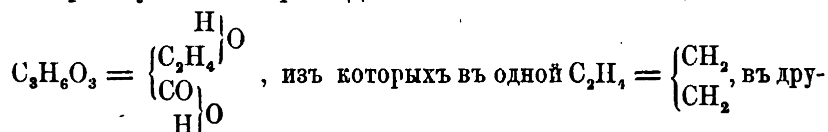
дяные остатки. Но такъ какъ эти водяные остатки не равнокачественны (ср. § 45), то въ тѣхъ случаяхъ, когда одинъ только изъ нихъ принимаетъ участіе въ извѣстномъ превращеніи, не все равно, относится ли это превращеніе къ тому или другому водяному остатку, другими словами: два тѣла, изъ которыхъ одно произошло на счетъ опредѣленнаго измѣненія алкогольнаго водянаго остатка, другое — на счетъ такого же измѣненія кислотнаго водянаго остатка, должны быть не тожественны, а только изомерны между собою. Въ самомъ дѣлѣ, опытъ показываетъ, что для двуатомной одноосновной кислоты могутъ существовать два изомерныхъ продукта замѣщенія (R' обозначаетъ одноатомный пай или радикалъ):



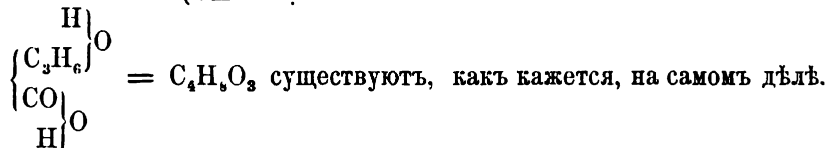
Первый изомеръ, не содержащій кислотнаго водорода будетъ лишенъ кислыхъ свойствъ, между тѣмъ какъ во второмъ они сохранятся. Далѣе, понятно, что описываемыя кислоты способны подвергаться, съ одной стороны, реакціямъ, свойственнымъ алкоголямъ, съ другой — превращеніямъ, характеризующимъ кислоты. Водяной остатокъ въ алкоголяхъ замѣщается, напр., бромомъ, при дѣйствіи бромоводорода, между тѣмъ какъ для кислотъ этой реакціи не только не существуетъ, но, напротивъ, галоидангидриды ихъ (гдѣ галоидъ вступилъ вмѣсто (НО)' и слѣдовательно соединенъ съ окисленнымъ углемъ) разлагаются водою, образуя кислоту и галоидоводородъ. Также и въ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотахъ, при дѣйствіи HBr, замѣщается одинъ только алкогольный водяной остатокъ бромомъ; если же, какими либо средствами, получился галоидангидридъ двуатомной одноосновной кислоты, въ которомъ оба водяные остатка замѣщены галоидомъ, то, съ водою, этотъ галоидангидридъ легко выдѣляетъ только пай галоида, соединенный съ окисленнымъ углемъ, принимая вмѣсто него водяной остатокъ. — Алкоголи, обработанные галоидангидридомъ кислотнаго радикала, даютъ сложные эфиры, т. е. вымѣнивают водородъ своего водянаго остатка на радикалъ кислоты; точно то же дѣлается, и при тѣхъ же условіяхъ, съ алкогольнымъ водородомъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ (и, вообще — кислотъ, въ которыхъ содержатся алкогольные водя-

ные остатки, или, что все равно, въ которыхъ атомность превышаетъ основность). — Далѣе, алкоголи вымѣниваютъ свой водный водородъ на щелочные металлы, при дѣйствіи металла въ свободномъ состояніи, а кислоты — и при дѣйствіи окисловъ; также и въ описываемыхъ кислотахъ, кислотный водородъ замѣщается металломъ (образуются соли) дѣйствіемъ окисловъ, а алкогольный — только дѣйствіемъ щелочнаго металла тогда, когда кислотный уже замѣстился и т. д.

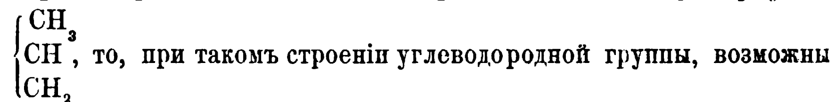
Изомерія описываемыхъ кислотъ, очевидно, можетъ зависѣть отъ изомеріи углеводородныхъ группъ C_nH_{2n} (см. § 108), а въ нѣкоторыхъ случаяхъ, при не симметричномъ строеніи этихъ группъ, — и отъ различнаго размѣщенія (НО) и (СО,НО) относительно паевъ, содержащагося въ этихъ группахъ, углерода. Возможность изомерныхъ случаевъ, въ рядѣ углеводородовъ C_nH_{2n}, начинается ранѣе, чѣмъ въ рядѣ предѣльныхъ углеводородовъ, а именно, — съ члена C_2H_4, для котораго мыслимы два изомерныя видоизмѣненія, между тѣмъ какъ для C_3H_6 являются возможными четыре случая изомеріи. Дѣйствительно извѣстны двѣ кислоты



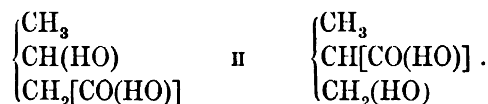
$C_3H_6O_3 = \begin{cases} \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$, изъ которыхъ въ одной $C_2H_4 = \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$, въ другой $C_2H_4 = \begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$. Для болѣе сложнаго гомолога — кислоты



$\begin{cases} \left.\begin{matrix} H \\ C_3H_6 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases} = C_4H_8O_3$ существуютъ, какъ кажется, на самомъ дѣлѣ. нѣсколько изомеровъ. Кромѣ различія, условливаемаго различіемъ химическаго строенія группы C_3H_6, здѣсь мыслимы случаи изомеріи и при одинаковомъ ея строеніи. Если, напр., $C_3H_6 =$



$\begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$, то, при такомъ строеніи углеводородной группы, возможны двѣ кислоты (ср. § 164):



$$\begin{cases} CH_3 \\ CH(HO) \\ CH_2[CO(HO)] \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} CH_3 \\ CH[CO(HO)] \\ CH_2(HO) \end{cases}.$$

Что касается до болѣе простаго члена ряда—кислоты $C_2H_4O_3 =$

$$= \left.\begin{matrix} H \\ CH_2 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$$

, то она, очевидно, не будетъ имѣть изомеровъ [1]). Эта послѣдняя кислота должна представлять возможно-простѣйшую двуатомную одноосновную кислоту. Въ самомъ дѣлѣ, въ еще болѣе простомъ, самомъ низшемъ членѣ ряда съ формулой

$$CH_2O_3 = \begin{matrix} H \\ CO \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix}$$

оба водяные остатка должны быть кислы, какъ соединенные съ окисленнымъ углемъ и, слѣдовательно, вещество это, если бы оно существовало, было бы не аналогомъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ по свойствамъ и по химическому строенію, а только гомологомъ ихъ по эмпирической формулѣ. Формула CH_2O_3, дѣйствительно, представляетъ гидратную угольную кислоту, которая, какъ видно изъ ея производныхъ, двуосновна, но которая самостоятельно не существуетъ, такъ что во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ она могла бы образоваться, являются продукты ея распаденія — вода и угольный ангидридъ CO_2, называемый обыкновенно углекислотой.

Двуатомныя одноосновныя кислоты могутъ быть разсматриваемы, какъ продукты замѣщенія пая водорода въ одноатомныхъ кислотахъ (въ находящейся въ нихъ группѣ C_nH_{2n+1}) водянымъ остаткомъ, а такъ какъ, вообще, отъ одного и того же углеводорода — такого, въ которомъ не всѣ водородные паи распредѣлены одинаково относительно угля — могутъ происходить замѣщенныя производныя, различныя смотря по тому тотъ или другой пай водорода замѣстился (см. § 120), и такъ какъ подобныя производныя, при обратномъ превращеніи въ углеводородъ, должны давать всѣ одно и то же вещество, то понятно, что должны существовать, между прочимъ, такія изомерныя видоизмѣненія двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ, которыя, при замѣщеніи алко-

[1]) Изомеровъ ея до сихъ поръ не открыто, а если бы они были найдены и оказались бы двуатомными одноосновными кислотами, то это былъ бы аргументъ въъ пользу различія единицъ сродства. Мыслимъ, правда, случай химическаго строенія

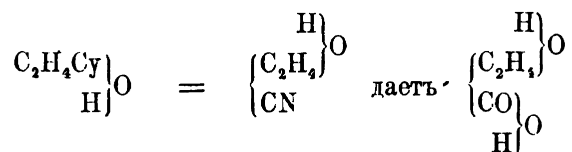
$$\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \}O \\ \}O \\ \}O \end{matrix} = C_2H_4O_3,$$

но это вещество должно бы содержать два равнокачественныхъ водяныхъ остатка (ср. примѣчаніе § 164).

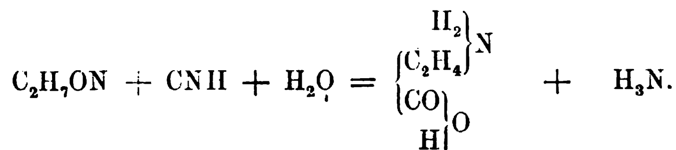
гольнаго водянаго остатка водородомъ, будутъ производить одну и ту же одноатомную кислоту.

Способы образованія двуатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ. 179. Различные способы образованія описываемыхъ кислотъ, частью синтетическіе, частью такіе, гдѣ онѣ происходятъ чистыми реакціями изъ веществъ, содержащихъ равное съ ними количество угля въ частицѣ, позволяютъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, съ достаточной вѣроятностью судить о ихъ химическомъ строеніи.

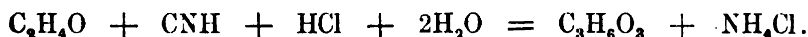
Случай синтетическаго образованія, аналогичный происхожденію одноатомныхъ кислотъ изъ ціанистыхъ соединеній, имѣетъ мѣсто для кислоты $C_3H_6O_3$ изъ ціангидрина (аналогичнаго съ хлоргидриномъ или первымъ хлорангидридомъ) этилен-гликола, посредствомъ дѣйствія щелочи (Wislicenus):



Кислота, такимъ образомъ происходящая, представляетъ изомерное видоизмѣненіе, извѣстное подъ названіемъ парамолочной (мясно-молочной, этилено-молочной) кислоты. Она содержитъ, очевидно, группу C_2H_4 того химическаго строенія, какое было въ этиленгликолѣ т. е. — этиленъ, представляющій, по всей вѣроятности, $\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}$ (см. § 108). Если же, въ образованіи кислоты того же состава, участвовала группа C_2H_4, содержащаяся въ уксусномъ альдегидѣ, изомерная съ этиленомъ (см. § 121) и имѣющая, вѣроятно, химическое строеніе $\begin{cases}CH_3\\CH\end{cases}$, то получается собственно такъ называемая молочная (этилидено-молочная кислота, молочная кислота броженія). Синтезъ послѣдней имѣетъ мѣсто при реакціи азотистой кислоты на аланинъ— амидопроизводное молочной кислоты, происходящее синтетически изъ альдегид-амміака ($C_2H_7NO = C_2H_4O + NH_3$) при дѣйствіи на него синильной и соляной кислотъ:

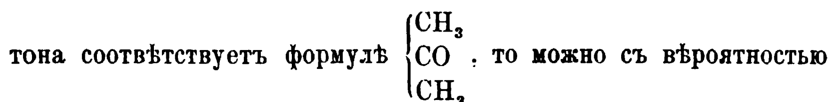


Подобнымъ же образомъ можетъ быть получена молочная кислота и прямо при взаимнодѣйствіи уксуснаго альдегида и синеродистоводородной (синильной) кислоты CNH, въ присутствіи кислоты соляной (Wislicenus):



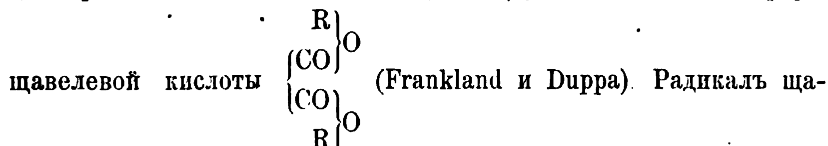
$$C_2H_4O + CNH + HCl + 2H_2O = C_3H_6O_3 + NH_4Cl.$$

Способомъ, вполнѣ соотвѣтствующимъ послѣднему изъ упомянутыхъ, получается изомерное видоизмѣненіе кислоты $C_4H_8O_3$, которому, между другими наименованіями, придаютъ названіе ацетоновой кислоты, такъ какъ она образуется при дѣйствіи синильной и соляной кислоты на ацетонъ C_3H_6O (кетонъ уксусной кислоты) (Städeler, Марковниковъ). Такъ какъ химическое строеніе ацетона соотвѣтствуетъ формулѣ



$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_3\end{matrix}\right.$, то можно съ вѣроятностью принять, что углеводородная группа въ ацетоновой кислотѣ будетъ $\left(C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right)''$. На такое строеніе этой кислоты указываютъ также и другіе случаи ея образованія.—Образованію этилиденомолочной кислоты изъ аланина отвѣчаетъ вполнѣ происхожденіе лейциновой кислоты $C_6H_{12}O_3$ изъ лейцина, получаемаго изъ валерала и синильной кислоты. По всей вѣроятности, и всѣ другіе кетоны и альдегиды могутъ примѣняться для синтеза кислотъ $C_nH_{2n}O_3$ указаннымъ способомъ; такъ какъ существуютъ различные изомерные альдегиды и кетоны съ опредѣленнымъ химическимъ строеніемъ, то этимъ дается средство приготовлять различныя видоизмѣненія двуатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ опредѣленнаго состава и съ извѣстнымъ химическимъ строеніемъ.

Существуетъ еще особый, интересный способъ синтеза кислотъ общей формулы $C_nH_{2n}O_3$, напоминающій собою образованіе третичныхъ алкоголей (ср. § 132). Онъ состоитъ въ дѣйствіи цинкорганическихъ соединеній $(C_nH_{2n+1})_2Zn$ на сложные эфиры щавелевой кислоты



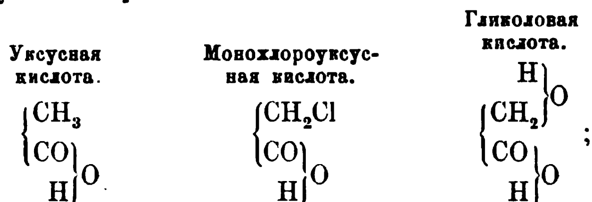
$\left.\begin{matrix}R\\ \left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right. \\ R\end{matrix}\right.\begin{matrix}\}O\\ \}O\end{matrix}$ (Frankland и Duppa). Радикалъ щавелевой кислоты $(C_2O_2)''$ обмѣниваетъ, при этомъ, одинъ пай кислорода на два радикала C_nH_{2n+1}, или на одинъ такой ради-

калъ и одинъ пай водорода. Если обработать водою получаемое сначала особое сложное соединеніе, заключающее группу $[C_nH_{2n+1}Zn]'$ вмѣсто алкогольнаго водорода, то при этомъ выдѣляется сложный эфиръ двуатомной одноосновной кислоты, строеніе которой каждый разъ извѣстно. При дѣйствіи, напр., цинкэтила $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$,

получаютъ: $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ [C(C_2H_5)_2]\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ эфиръ діэтоксаловой кислоты.

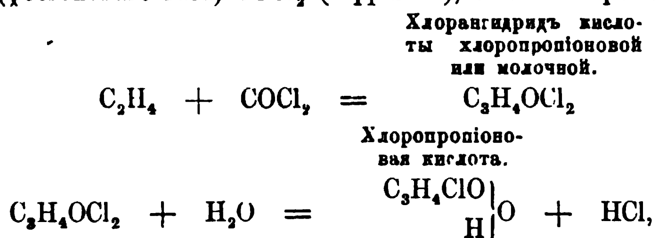
Еще проще можно произвести подобныя реакціи, заставляя реагировать цинкъ на смѣсь алкогольнаго галоидангидрида $C_nH_{2n+1}J$ и сложнаго щавелеваго эфира. Этимъ способомъ до сихъ поръ приготовлены слѣдующія кислоты: димэтоксаловая, діэтоксаловая, этмэтоксаловая, діамилоксаловая и амилгидроксаловая.

Чистой, но не синтетической реакціей происходятъ, далѣе, описываемыя кислоты, чрезъ замѣщеніе пая водорода въ одноатомныхъ кислотахъ водянымъ остаткомъ. Замѣщеніе это совершается дѣйствіемъ щелочей на моно-охлоренныя, обромленныя или іодированныя производныя одноатомныхъ кислотъ.—Такимъ образомъ, уксусная кислота даетъ монохлороуксусную кислоту и гликоловую кислоту:



отъ пропіоновой кислоты можно перейти, такимъ образомъ, къ одной изъ молочныхъ, отъ бутириновой — къ оксибутириновой кислотѣ (Friedel и Machuca), отъ валерьяновой — къ такъ называемой валеролактиновой и т. д.—Ясно, что строеніе образующихся этимъ путемъ кислотъ должно вполнѣ соотвѣтствовать строенію исходныхъ галоидныхъ производныхъ. Такъ, напр., извѣстны двѣ монохлоропропіоновыхъ кислоты:

Путемъ замѣны пая хлора гидроксиломъ (водянымъ остаткомъ) изъ 2-й хлоропропіоновой кислоты образуется молочная кислота, между тѣмъ какъ 1-я, при соотвѣтственныхъ условіяхъ, должна дать парамолочную кислоту. Такъ какъ первая монохлоропропіоновая кислота можетъ быть получена синтетически изъ этилена и хлорокиси углерода (фосгеноваго газа) $COCl_2$ (Lippmann), а именно реакціями:



Хлорангидридъ кислоты хлоропропіоновой или молочной.

$$C_2H_4 + COCl_2 = C_3H_4OCl_2$$

Хлоропропіоновая кислота.

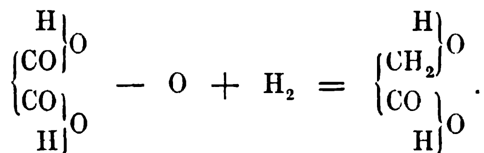
$$C_3H_4OCl_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_4ClO\\H\end{matrix}\right\}O + HCl,$$

то это обстоятельство служитъ новымъ ручательствомъ въ томъ, что въ парамолочной кислотѣ присутствуетъ этиленъ съ его химическимъ строеніемъ.

Далѣе нѣкоторыя кислоты описываемаго ряда получены окисленіемъ двуатомныхъ алкоголей (Wurtz, см. § 142). Изъ этилен-гликола приготовлена, этимъ путемъ, гликоловая кислота, изъ пропилен-гликола — молочная и т. д. Изъ гликоловъ болѣе сложныхъ (представляющихъ, быть можетъ, псейдогликолы) соотвѣтствующихъ кислотъ, до сихъ поръ, получить не удалось; въ самомъ дѣлѣ, изъ амилен-гликола, при окисленіи слабой азотной кислотой, получена Wurtz'емъ та же кислота, какъ и изъ бутилен-гликола, т. е. $C_4H_8O_3$, бутилактиновая, а не $C_5H_{10}O_3$, какъ можно было бы ожидать.

Наконецъ, общій способъ образованія кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ представляетъ, повидимому, раскисленіе двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ, дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода. По крайней мѣрѣ, этимъ путемъ получена гликоловая кислота изъ щавелевой (Schulze, Church), и также кажется, кислота, $C_4H_8O_3$ изъ янтарной (Church). Реакція представляетъ здѣсь замѣщеніе пая кислорода двумя паями водорода, т. е. — случай обратный совершающемуся при окисленіи переходу двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ въ двуатомныя двуосновныя:

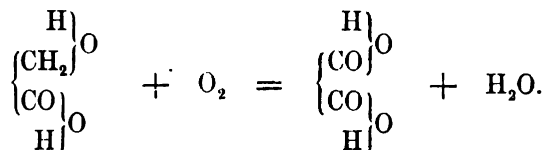
Щавелевая кислота.



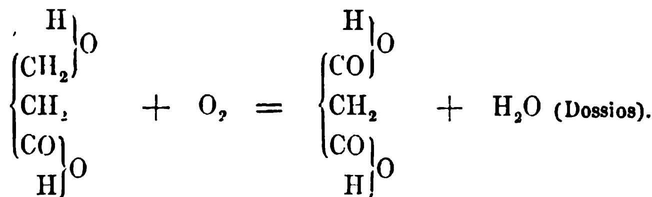
$$\left.\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right. \\ H\end{matrix}\right. \begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix} - O + H_2 = \left.\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right. \\ H\end{matrix}\right. \begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}.$$

*

Свойства кислотъ $C_nH_{2n}O_3$ и ихъ превращенія. 180a. Двуатомныя одноосновныя предѣльныя кислоты $C_nH_{2n}O_3$ представляютъ частью сиропообразныя, частью кристаллическія вещества. Низшіе члены ряда мало летучи, между тѣмъ какъ многіе изъ высшихъ членовъ легко возгоняются безъ разложенія уже до 100°. Всѣ онѣ обладаютъ сильно кислымъ, но не ѣдкимъ вкусомъ, не имѣютъ запаха и легко растворяются въ водѣ, въ этильномъ алкоголѣ и эфирѣ. Дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты онѣ превращаются въ соотвѣтствующія одноатомныя кислоты, мѣняя свой алкогольный водяной остатокъ на водородъ (ср. §§ 119 и 166). При дѣйствіи бромистоводородной кислоты происходитъ замѣна алкогольнаго водянаго остатка бромомъ, и получаются однообромленныя предѣльныя одноосновныя кислоты. При окисленіи, кислоты $C_nH_{2n}O_3$ претерпѣваютъ, повидимому, правильное превращеніе, которое стоитъ въ тѣсной связи съ химическимъ строеніемъ углеводородной группы C_nH_{2n}, находящейся въ этихъ кислотахъ. Если въ радикалѣ кислоты находилась группа CH_2, и если алкогольный водяной остатокъ былъ въ непосредственной связи съ углеродомъ этой группы CH_2, то такая кислота $C_nH_{2n}O_3$ при окисленіи дастъ соотвѣтствующую двуатомную двуосновную кислоту $C_nH_{2n-2}O_4$. Напримѣръ:

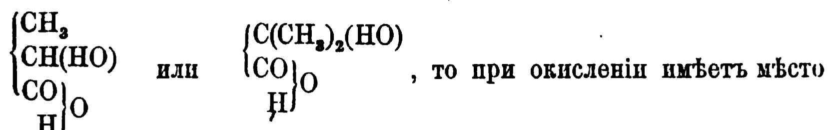


$$\left.\begin{matrix}H\\ \{CH_2\\ \{CO\\ H\end{matrix}\right. + O_2 = \left.\begin{matrix}H\\ \{CO\\ \{CO\\ H\end{matrix}\right. + H_2O.$$



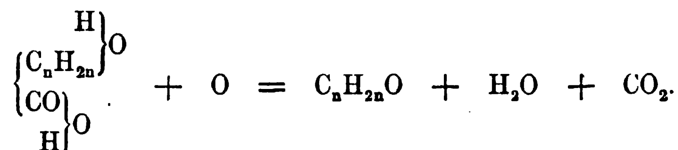
$$\left.\begin{matrix}H\\ \{CH_2\\ CH_2\\ \{CO\\ H\end{matrix}\right. + O_2 = \left.\begin{matrix}H\\ \{CO\\ CH_2\\ \{CO\\ H\end{matrix}\right. + H_2O \text{ (Dossios).}$$

Если же, напротивъ, алкогольный водяной остатокъ, вмѣстѣ съ группой CO(HO), непосредственно связанъ съ CH или съ C, находящимися въ группѣ C_nH_{2n}, какъ, напримѣръ, въ кислотахъ



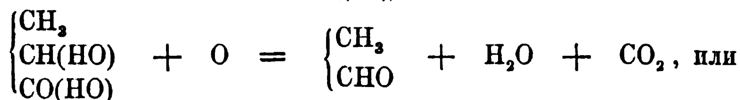
$\begin{cases} CH_3 \\ CH(HO) \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$ или $\begin{cases} C(CH_3)_2(HO) \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$, то при окисленіи имѣетъ мѣсто

слѣдующее общее превращеніе (Dossios, Chapmann):



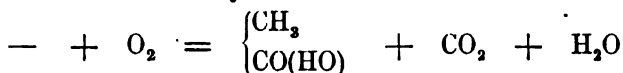
$$\left.\begin{matrix} H \\ \{C_nH_{2n} \end{matrix}\right\} O \; \left.\begin{matrix} \{CO \\ H \end{matrix}\right\} O + O = C_nH_{2n}O + H_2O + CO_2.$$

Группа C_nH_{2n}, бывшая въ кислотѣ, переходитъ въ вещество $C_nH_{2n}O$, сохраняя то же химическое строеніе. Это вещество будетъ, поэтому, представлять или соотвѣтствующій опредѣленный альдегидъ, или кетонъ. Если это будетъ альдегидъ, то онъ крайне легко, вслѣдствіе дальнѣйшаго окисленія, превратится въ кислоту. Напримѣръ:



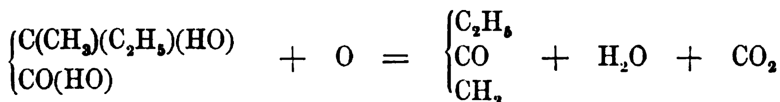
Этилидевомолочная кислота. — Уксусный альдегидъ.

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH(HO) \\ CO(HO) \end{cases} + O = \begin{cases} CH_3 \\ CHO \end{cases} + H_2O + CO_2, \text{ или}$$



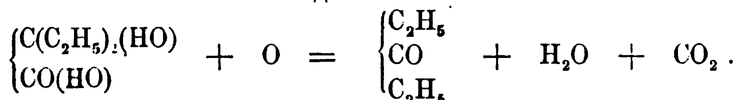
Уксусная кислота

$$— + O_2 = \begin{cases} CH_3 \\ CO(HO) \end{cases} + CO_2 + H_2O$$



Этметоксаловая кислота. — Этилметильный кетонъ.

$$\begin{cases} C(CH_3)(C_2H_5)(HO) \\ CO(HO) \end{cases} + O = \begin{cases} C_2H_5 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + H_2O + CO_2$$



Діэтоксаловая кислота. — Діэтильный кетонъ.

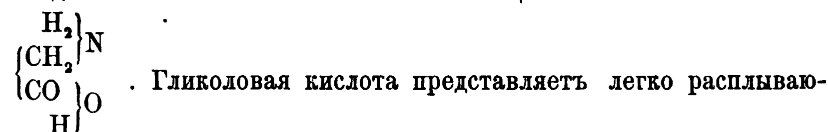
$$\begin{cases} C(C_2H_5)_2(HO) \\ CO(HO) \end{cases} + O = \begin{cases} C_2H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases} + H_2O + CO_2.$$

Далѣе, мыслимъ еще случай, когда алкогольный водяной остатокъ въ кислотѣ $C_nH_{2n}O_3$ связанъ съ CH или съ C, а группа CO(HO) примыкаетъ къ другому углеродному паю. Такой случай можетъ представлять, напр., кислота $\begin{cases} CH_3 \\ CH(HO) \\ CH_2[CO(HO)] \end{cases}$. Какъ отне-

сутся подобныя кислоты къ окисленію—пока еще не извѣстно; но не лишено вѣроятности предположеніе, что группа C_nH_{2n} потерпитъ при этомъ расщепленіе.

Далѣе, упомянемъ о превращеніи, свойственномъ многимъ, но не всѣмъ кислотамъ $C_nH_{2n}O_3$, состоящемъ въ переходѣ, путемъ потери элементовъ воды, въ непредѣльныя кислоты $C_2H_{2n-2}O_2$ (ср. §§ 172 и 173).

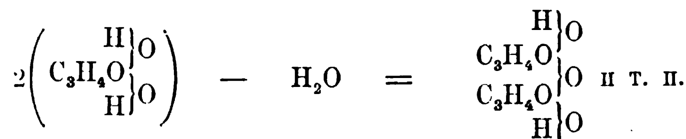
Частное описаніе кислотъ $C_nH_{2n}O_3$. 180b. Гликоловая кислота $C_2H_4O_3$, для которой существованіе изомеровъ не возможно, получается всего легче изъ однохлороуксусной, дѣйствіемъ щелочей. Кромѣ упомянутыхъ выше способовъ, она образуется еще медленнымъ окисленіемъ этильнаго алкоголя азотной кислотой (Debus), дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на гліоксиловую кислоту $C_2H_2O_3$, при чемъ къ этой послѣдней присоединяется водородъ, и дѣйствіемъ азотистой кислоты на аналогичное аланину, соотвѣтствующее гликоловой кислотѣ, амидное соединеніе — такъ называемый глицинъ или гликоколъ



$$\left.\begin{matrix}H_2\\ \{CH_2\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\{CO\\ H\end{matrix}\right\}O$$

. Гликоловая кислота представляетъ легко расплывающіеся кристаллы; она нѣсколько летуча; окисленіемъ легко переводится въ щавелевую кислоту.

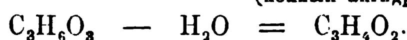
Молочная кислота (этилидено-молочная) приготовляется обыкновенно молочнымъ броженіемъ сахаристыхъ веществъ (см. § 155). Она содержится въ окисшемъ молокѣ, въ разсолѣ кислой капусты, въ перебродившемъ корьѣ и т. п.; она имѣетъ видъ сиропообразной жидкости съ удѣльнымъ вѣсомъ около 1,2, — при нагрѣваніи, частью улетучивается, частью измѣняется, теряя воду и производя болѣе или менѣе совершенные ангидриды; напримѣръ:



1-й ангидридъ, димолочная кислота.

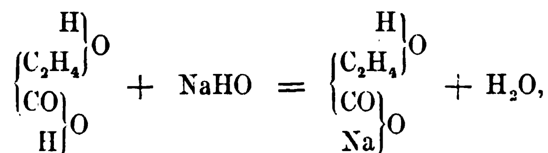
$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\C_3H_4O\end{matrix}\right\}O \; \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\right) - H_2O = \left.\begin{matrix}H\\C_3H_4O\end{matrix}\right\}O \; \left.\begin{matrix}\\C_3H_4O\end{matrix}\right\}O \; \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O \text{ и т. п.}$$

Лактидъ (полный ангидридъ).

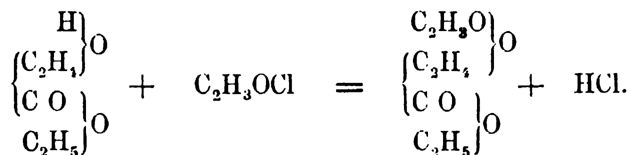


$$C_3H_6O_3 - H_2O = C_3H_4O_2.$$

При слабомъ окисленіи (смѣсью перекиси марганца и сѣрной кислоты), молочная кислота даетъ углекислоту и уксусный альдегидъ — реакція, вмѣстѣ съ синтетическимъ образованіемъ молочной кислоты, указывающая на содержаніе въ ней той же группы C_2H_4 (этилидена), которая находится и въ альдегидѣ; при болѣе энергичномъ окисленіи получается уксусная кислота. — Большинство металлическихъ окисловъ, дѣйствуя на молочную кислоту, замѣщаютъ металломъ только пай водорода ея кислотнаго водянаго остатка, производя соли среднія, но есть также рѣдкіе случаи замѣщенія обоихъ паевъ воднаго водорода: такую соль даетъ, напр., окись свинца. Щелочные металлы могутъ, впрочемъ, также замѣщать водный водородъ алкогольный, но реакція эта совершается не при дѣйствіи окисловъ, а при дѣйствіи самихъ металловъ т. е. въ тѣхъ самыхъ условіяхъ, въ которыхъ происходитъ замѣщеніе воднаго водорода алкоголей металломъ (ср. § 178) Напримѣръ:



а при дѣйствіи металлическаго натрія на молочнокислый натрій, выдѣляется водородъ и происходитъ $C_3H_4O\left\{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ (Wislicenus). При дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ, алкогольный водородъ молочной кислоты легко замѣщается кислотнымъ радикаломъ; молочный этильный эфиръ даетъ, напр., съ хлористымъ ацетиломъ (хлорангидридомъ уксусной кислоты), эфиръ ацетило-молочный:



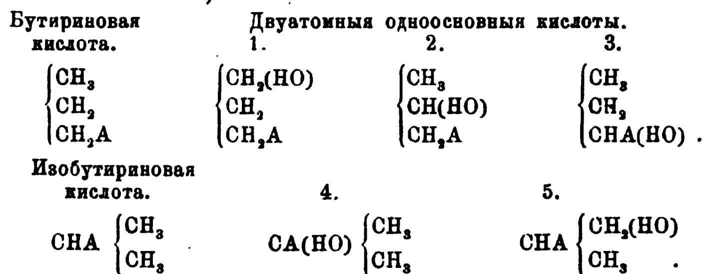
Парамолочная (мясно-молочная, этиленомолочная) кислота готовою находится въ мускулахъ. Синтетическое полученіе ея дано выше. По наружности она совершенно сходна съ молочною, и можетъ быть превращена въ нее продолжительнымъ нагрѣваніемъ до 130°—140°, и обработкой полученнаго ангидрида водою.

Различіе между обѣими изомерными кислотами выражается преимущественно въ соляхъ: кристаллизованный парамолочнокислый кальцій заключаетъ, напр., менѣе кристаллизаціонной воды, чѣмъ соотвѣтствующая соль молочной кислоты, и менѣе растворимъ въ водѣ; парамолочнокислый цинкъ также заключаетъ менѣе кристаллизаціонной воды, чѣмъ молочнокислый, и растворяется въ водѣ и алкоголѣ гораздо легче молочнокислаго.

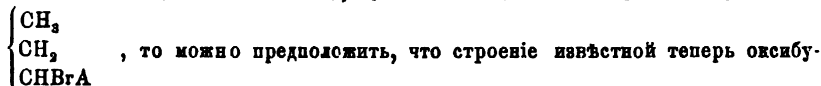
Изъ кислотъ, отвѣчающихъ формулѣ $C_4H_8O_3$, лучше другихъ извѣстны пока два изомера. Одинъ изъ нихъ полученъ изъ монобромобутириновой кислоты (Friedel и Machuca) это—оксибутириновая кислота, строеніе которой ближе неизвѣстно [1]); другой — кислота ацетоновая, носящая, смотря по способу образованія, различныя названія, именно: димэтоксаловая (см

---

[1]) Теоретически возможны пять случаевъ химическаго строенія для формулы $\left\{\begin{matrix} C_3H_6(HO) \\ CO(HO) \end{matrix}\right.$. Въ самомъ дѣлѣ, мыслимы три различныхъ случая замѣщенія пая водорода въ бутириновой кислотѣ и два такихъ случая въ изобутириновой ($A = \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$):



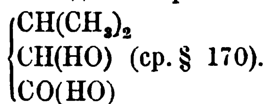
Такъ какъ монобромобутириновой кислотѣ, образующейся при дѣйствіи брома на бутириновую кислоту, принадлежитъ, по всей вѣроятности, формула



, то можно предположить, что строеніе извѣстной теперь оксибутириновой кислоты соотвѣтствуетъ третьей формулѣ. При болѣе подробномъ разсмотрѣніи этихъ формулъ, можно придти къ слѣдующимъ предположеніямъ: a) кислота 1-ая должна дать при окисленіи этиленоянтарную кислоту (обыкновенную янтарную). Если данныя Church'a, относительно образованія кислоты $C_4H_8O_3$ при возстановленіи янтарной, вѣрны, то, быть можетъ, кислота эта отвѣчаетъ формулѣ 1-й и представляетъ третью изомерную разновидность этого члена ряда; b) кислота формулы 5-й стоитъ въ томъ же отношеніи къ этилиденоянтарной кислотѣ, какъ кислота 1-я — къ этиленоянтарной; c) кислота 3-я должна получиться изъ пропіоноваго альдегида и дать этотъ альдегидъ (или пропіоновую кислоту) при окисленіи.

выше § 179), окси-изобутириновая (по происхожденію отъ одного изъ видоизмѣненій монобромоизобутириновой кислоты; Марковниковъ), бутилактиновая (по образованію при окисленіи бутилен- и амилен-гликола, Wurtz). Оксибутириновая кислота образуетъ расплывающіеся на воздухѣ кристаллы, между тѣмъ какъ ацетоновая кислота легко кристаллизуется, не измѣняется на воздухѣ и возгоняется уже ниже 100°.

Формулѣ $C_5H_{10}O_3$ отвѣчаютъ двѣ кислоты: валеролактиновая (Clark) и этмэтоксаловая (Frankland и Duppa, см. выше). Первая получена дѣйствіемъ окиси серебра и воды на бромовалеріановую кислоту, и, вѣроятно, строеніе ея:



$\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ CH(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$ (ср. § 170).

Можно, во всякомъ случаѣ, съ увѣренностью ожидать, что двѣ названныя кислоты будутъ изомерны другъ другу, а не тожественны.

Лейциновая кислота $C_6H_{12}O_3$ (полученная изъ лейцина, азотистой кислотой, см. § 179) кристаллизуется въ безцвѣтныхъ игольчатыхъ кристаллахъ, плавящихся при 73° и способныхъ, при нагрѣваніи, частью возгоняться, частью превращаться въ ангидридъ. Между лейциновой и діэтоксаловой кислотой $\begin{cases} C(C_2H_5)_2(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$ не найдено еще никакого различія, которое могло бы говорить въ пользу не тожественности обѣихъ кислотъ *).—Два высшихъ, извѣстныхъ, члена ряда представляютъ кислоты амилгидроксаловая $C_7H_{14}O_3$ и діамилоксаловая $C_{12}H_{24}O_3$, строеніе которыхъ вытекаетъ съ ясностью изъ ихъ способа образованія (см. выше).

Непредѣльныя двуатомныя одноосновныя кислоты. 181. Веществъ, подходящихъ, по эмпирическому составу, подъ общую формулу $C_nH_{2n-2}O_3$ и относящихся, слѣдовательно, къ молочной кислотѣ и ея гомологамъ также, какъ акриловая кислота относится къ пропіоновой — извѣстно мало. — Простѣйшимъ членомъ такого ряда могла бы быть кислота гліоксиловая $C_2H_2O_3$, получаемая окисленіемъ виннаго спирта и этилен-гликола азотною кислотою

*) Сравненіе солей лейциновой и діэтоксаловой кислотъ показало, что обѣ эти кислоты отличаются другъ отъ друга. — Діэтоксаловая кислота, при обработкѣ PCl_5, вымѣниваетъ на хлоръ только одинъ водяной остатокъ, и образующійся при этомъ хлорангидридъ, дѣйствіемъ воды, медленно превращается снова въ діэтоксаловую кислоту (Geuther и Wackenroder).

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію.)

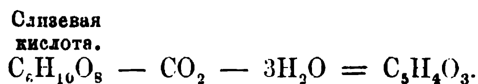
(Debus). По химическому строенію частицы, тѣло это, однако же, едва ли будетъ двуатомною одноосновною кислотой. Въ этомъ предположеніи, ея раціональная формула была бы $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix}H\\C\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right.$, но для нея весьма вѣроятно химическое строеніе $\left\{\begin{matrix} CHO \\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right.$. Въ послѣднемъ случаѣ, эта кислота является тѣломъ предѣльнымъ и (по числу паевъ кислорода, соединеннаго съ углемъ, превышающему число водяныхъ остатковъ) ангидридо-гидратнымъ (ср. § 162). Принимая послѣднюю формулу, надобно ожидать, кромѣ того, для гліоксиловой кислоты нѣкоторой аналогіи съ альдегидами, для которыхъ присутствіе въ частицѣ группы CHO (радикала муравейной кислоты—формила), не соединенной съ водяными остатками, характеристично. — Въ самомъ дѣлѣ, гліоксиловая кислота оказываетъ химическія отношенія, сходныя съ принадлежащими альдегидамъ, и не обнаруживаетъ реакцій, которыя положительно могли бы характеризовать ее, какъ непредѣльное тѣло. — Согласно этому, гліоксиловая кислота будетъ отнесена къ ангидридо-гидратнымъ альдегиднымъ веществамъ.

Болѣе сложный членъ ряда $C_nH_{2n-2}O_3$ представляетъ пировиноградная кислота (Brenztraubensäure) $C_3H_4O_3$. По всей вѣроятности, она обладаетъ химическимъ строеніемъ $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CO(HO) \end{matrix}\right.$ и потому принадлежитъ къ ангидридо-гидратнымъ кетоннымъ веществамъ.

Наиболѣе сложными членами описываемаго ряда, по всей вѣроятности, будутъ кислоты оксигипогейная $C_{16}H_{30}O_3$ (Schröder), окси-олеиновая и рициноловая. Обѣ послѣднія имѣютъ составъ $C_{18}H_{34}O_3$. Первая образуется при дѣйствіи влажной окиси серебра на двубромистое соединеніе олеиновой кислоты $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ (Overbeck). Вторая находится въ видѣ глицерида въ клещевинномъ (рициновомъ) маслѣ, жидка, подобно олеиновой кислотѣ, и отъ дѣйствія азотистой кислоты также переходитъ въ твердое видоизмѣненіе — кислоту рицинэлайдиновую или пальминовую. Оксигипогейная кислота образуется при дѣйствіи

воды и окиси серебра на бромистое соединеніе гипогейной кислоты $C_{16}H_{30}Br_2O_2$. Двуатомность и одноосновность рициноловой кислоты доказывается тѣмъ, что она, будучи подвергнута обработкѣ сперва пятихлористымъ фосфоромъ, а затѣмъ водою, даетъ кислоту $C_{18}H_{33}ClO_2$, которая дѣйствіемъ щелочей можетъ быть переведена обратно въ рициноловую кислоту (Ulrich). Подобно олеиновой, рициноловая кислота способна прямо соединяться съ бромомъ. Полученное бромистое производное можетъ выдѣлять элементы бромистаго водорода, при дѣйствіи алкогольнаго раствора ѣдкаго кали, и давать твердую, кристаллическую рицинстеароксиловую кислоту $C_{18}H_{32}O_3$, которая, вѣроятно, представляетъ болѣе непредѣльную двуатомную кислоту (ряда $C_nH_{2n-4}O_3$). Къ этому же ряду, по своему эмпирическому составу, могла бы быть причислена мало изученная кислота лихено-стеариновая $C_{14}H_{24}O_3$ (Knop и Schnedermann) — кристаллическое вещество, находящееся въ исландскомъ мхѣ.

Представителемъ еще болѣе непредѣльнаго ряда двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ, $C_nH_{2n-6}O_3$, будетъ, вѣроятно, кислота пирослизевая $C_5H_4O_3$, которой химическое строеніе должно, въ такомъ случаѣ, выразиться формулой: $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_2 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ [1]). Пирослизевая кислота получается сухою перегонкой слизевой (шести-атомной двуосновной) кислоты:



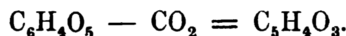
Слизевая кислота.

$$C_6H_{10}O_8 - CO_2 - 3H_2O = C_5H_4O_3.$$

Она можетъ также быть приготовлена изъ своего альдегида — такъ называемаго фурфурола $C_5H_4O_2$, или окисляя его кипяченіемъ съ окисью серебра (Schwanert), или обработывая щелочами. Въ послѣднемъ случаѣ, вмѣстѣ съ пирослизевой кислотой, образуется и соотвѣтствующій алкоголь. Пирослизевая кислота

[1]) Продуктъ особаго превращенія пирослизевой кислоты — кислота кумоновая, $C_4H_2O_3$, хотя и кажется, по эмпирическому составу, гомологомъ пирослизевой кислоты, но принадлежитъ къ числу двуосновныхъ кислотъ (см. § 187). — Сама пирослизевая кислота скорѣе, однако, одноатомна, и тогда ее, подобно пировиноградной кислотѣ, слѣдуетъ разсматривать за вещество ангидридо-гидратное.

представляетъ бѣлое кристаллическое вещество, похожее, по наружному виду, на бензойную кислоту, плавящееся при 134°, способное улетучиваться безъ разложенія, легко растворимое въ горячей водѣ, труднѣе — въ холодной. — Непредѣльность пирослизевой кислоты выражается довольно рѣзко, по отношенію къ хлору: пирослизевый этильный эфиръ имѣетъ способность соединяться прямо съ четырьмя паями этого галоида (Malaguti). Дѣйствіемъ PCl_5 на пирослизевую кислоту происходитъ хлорангидридъ $C_5H_3O_2Cl$ (Liès-Bodart). — Съ пирослизевой кислотой изомерна кислота **пирокоменовая**, происходящая при нагрѣваніи двуосновной коменовой кислоты $C_6H_4O_5$ (см. § 191):



$$C_6H_4O_5 - CO_2 = C_5H_4O_3.$$

Вещество это представляетъ или дигидратъ т. е. кислоту двуатомную одноосновную $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_4H_2\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$, или, быть можетъ, она будетъ ангидридо-гидратъ, подобный пировиноградной кислотѣ, и тогда ея формула была бы $\left\{\begin{matrix}C_4H_3O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$. Пирокоменовая кислота летуча безъ разложенія, кристаллична, и обладаетъ способностью окрашивать въ кровянокрасный цвѣтъ соли окиси желѣза — реакція, напоминающая содержаніе нѣкоторыхъ двуатомныхъ ароматическихъ кислотъ.

Двуатомныя одноосновныя кислоты высшей непредѣльности. 182. Между двуатомными одноосновными кислотами значительной непредѣльности, изслѣдованы болѣе ароматическія кислоты $C_nH_{2n-8}O_3$, относящіяся къ бензойной кислотѣ и ея гомологамъ также, какъ напр., гликоловая — къ уксусной. — Особенно интересно то обстоятельство, что для кислотъ этого ряда замѣчены факты, подтверждающіе заключеніе, высказанное выше, (см. § 178), касательно возможности такихъ изомерныхъ двуатомныхъ кислотъ, которыя, будучи переведены въ соотвѣтствующую одноатомную кислоту, дадутъ не различныя изомерныя видоизмѣненія, а одно и то же тѣло.—Относительно способа взаимнаго соединенія паевъ углерода, и аналогіи съ предѣльными веществами, прилагается

здѣсь, вообще, все сказанное выше о другихъ ароматическихъ тѣлахъ. Для описываемыхъ кислотъ существуютъ случаи синтетическаго образованія, соотвѣтствующіе такому же образованію ихъ предѣльныхъ аналоговъ: опредѣленныя изомерныя видоизмѣненія кислотъ $C_nH_{2n-8}O_3$ происходятъ дѣйствіемъ натрія и углекислоты на фенолы (Kolbe), другія — могутъ образоваться изъ ароматическихъ альдегидовъ и кислоты синильной. Случай полученія окисленіемъ соотвѣтствующаго алкоголя извѣстенъ только для одной изъ нихъ — кислоты салициловой (см. § 146). — Образованіе изъ одногалоидныхъ производныхъ одноатомныхъ кислотъ, замѣщеніемъ галоида водянымъ остаткомъ, здѣсь въ извѣстныхъ случаяхъ, повидимому, удается, но до сихъ поръ мало примѣнялось; но за то существуетъ общій способъ образованія ароматическихъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ изъ однонитрованныхъ одноатомныхъ, соотвѣтствующій происхожденію фенола. Эти однонитрованныя кислоты, при дѣйствіи возстановляющихъ реагентовъ, переходятъ въ амидо-кислоты (ср. § 126), относящіяся къ двуатомнымъ одноосновнымъ ароматическимъ кислотамъ также, какъ гликоколъ и аланинъ относятся къ гликоловой и молочной кислотамъ (см. § 179), а если водный растворъ амидо-кислоты обработывается кислотою азотистой, то получается кислота ряда $C_nH_{2n-8}O_3$. — Реакція идетъ здѣсь такъ (см. § 139), что амидопроизводное превращается въ діазосоединеніе, а это послѣднее вымѣниваетъ свой азотъ на воду (H и HO). Въ самомъ дѣлѣ, обѣ фазы реакціи могутъ быть произведены и отдѣльно одна отъ другой.

По физическимъ свойствамъ — кристалличности, растворимости — кислоты $C_nH_{2n-8}O_3$, вообще, близки къ одноатомнымъ ароматическимъ кислотамъ, но онѣ нѣсколько менѣе летучи, чѣмъ послѣднія, и разлагаются при быстромъ нагрѣваніи. Разложеніе это состоитъ въ распаденіи на углекислоту и фенолъ (см. § 139) — распаденіи, соотвѣтствующаго которому, у предѣльныхъ кислотъ, еще не было наблюдаемо. У нѣкоторыхъ кислотъ $C_nH_{2n-8}O_3$ существуютъ и другія особенности, удаляющія ихъ отъ предѣльныхъ аналоговъ: замѣщеніе водянаго алкогольнаго остатка водородомъ (переходъ въ одноатомную кислоту), дѣйствіемъ іодоводорода, здѣсь вообще не удается, замѣщеніе обоихъ водяныхъ остатковъ хлоромъ, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора, происходитъ не всегда легко, и, при не достаточной энергіи, останавливается на образованіи перваго хлорангидрида. — Далѣе, въ аро-

матическихъ, двуатомныхъ двуосновныхъ кислотахъ — преимущественно въ тѣхъ видоизмѣненіяхъ, которыя могутъ быть получены синтетически изъ феноловъ,— довольно удобно происходитъ замѣщеніе алкогольнаго водорода металломъ, при дѣйствіи нѣкоторыхъ металлическихъ окисловъ. Если принять во вниманіе, что здѣсь находится алкогольный водяной остатокъ феноловъ, обладающихъ характеромъ слегка кислотнымъ, то такое содержаніе двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ становится весьма понятнымъ. Тѣмъ же кислотамъ, содержащимъ остатокъ феноловъ, принадлежитъ, вообще, способность производить съ треххлористымъ желѣзомъ густое фіолетовое или синее окрашиваніе.

Въ рядѣ ароматическихъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ извѣстны слѣдующіе члены:

$C_7H_6O_3$ — кислоты салициловая, оксибензойная и параоксибензойная или оксидрациловая; всѣ три изомерны между собою.

$C_8H_8O_3$ — кислоты крезотиновая и миндальная или окситолуиловая,—тоже изомерны между собою.

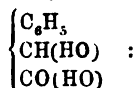
$C_9H_{10}O_3$ — кислоты флоретиновая, мелилотовая, фенилмолочная и троповая; свойства ихъ еще мало изслѣдованы и нѣкоторыя изъ нихъ, быть можетъ, тожественны, а не изомерны.

$C_{10}H_{12}O_3$ — кислота оксикуминовая.

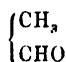
$C_{11}H_{14}O_3$ — кислота тимотиновая.

Изъ нихъ, болѣе близкими аналогами предѣльныхъ кислотъ являются, повидимому, кислоты миндальная и мелилотовая. Первая, подобно обыкновенной молочной, происходитъ синтетически, при дѣйствіи соляной кислоты на смѣсь кислоты синеродоводородной съ бензойнымъ альдегидомъ, и, при дѣйствіи перекиси марганца съ сѣрной кислотой, также распадается на углекислоту и этотъ альдегидъ. Дѣйствіемъ іодоводорода миндальная (оксиальфатолуиловая) кислота можетъ быть возстановлена въ альфатолуиловую кислоту (Crum-Brown) [1]. Мелилотовая кислота, най-

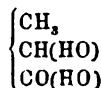
[1]) Поэтому для миндальной кислоты слѣдуетъ принять формулу строенія



Уксусный альдегидъ.



Этилиденомолочная кислота.



денная въ донникѣ (Melilotus) и образующаяся при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія на кумаринъ (см. ниже въ этомъ §), еще мало изслѣдована. Она приближается къ молочной по способности распадаться, при нагрѣваніи, на воду и свой ангидридъ, который съ водою опять можетъ претерпѣвать обратное превращеніе (Zwenger). — Салициловая, крезотиновая и тимотиновая кислоты, удаляясь, по своимъ превращеніямъ, отъ предѣльныхъ кислотъ, близко аналогичны между собою; всѣ онѣ могутъ происходить синтетически изъ углекислоты и феноловъ. Къ нимъ, и преимущественно къ наиболѣе изслѣдованной изъ нихъ — кислотѣ салициловой, относятся особенности, о которыхъ было говорено. Послѣдняя кислота, кромѣ способовъ образованія, упомянутыхъ выше, можетъ еще происходить окисленіемъ своего альдегида (находящагося въ природѣ, въ цвѣтахъ растенія Spiraea ulmaria, и получаемаго также окисленіемъ салигенина и салицина), или дѣйствіемъ расплавленныхъ щелочей на индиго, на кислоту *кумариновую* $C_9H_8O_2$ — представителя ряда $C_nH_{2n-10}O_3$. Она находится также въ природѣ въ видѣ сложнаго мэтильнаго эфира, представляющаго летучее масло растенія Gaultheria procumbens (Huille de Wintegreen). Какъ салициловая кислота, такъ и обѣ изомерныя съ ней кислоты оксибензойная и оксидрациловая (параоксибензойная) способны распадаться на углекислоту и фенильный фенолъ. Поэтому, и потому что всѣ онѣ, при замѣщеніи водородомъ алкогольнаго водянаго остатка, даютъ одну и ту же кислоту — бензойную, надобно полагать, что химическое строеніе ихъ отличается только различнымъ помѣщеніемъ алкогольнаго водянаго остатка относительно углерода фенильной группы. Отличивъ въ радикалѣ фенилѣ C_6H_5 три пая водорода, не одинаковые по отношенію къ углеродной группѣ, и обозначивъ ихъ H^a, H^b и H^c, можно дать радикалу фенилу формулу $(C_6H_2H^aH^bH^c) = (C_6H_5)'$, и въ такомъ случаѣ, различіе кислотъ салициловой, окси-

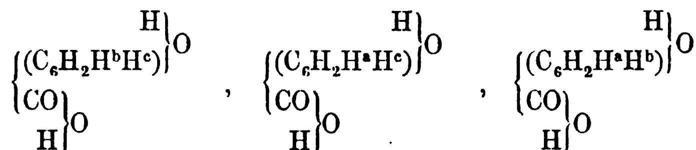
---

Бензойный альдегидъ.

Миндальная кислота.

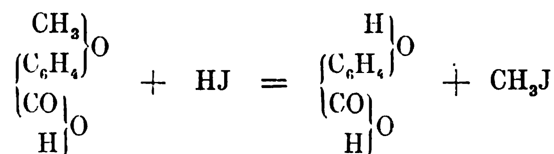
Изомерія миндальной кислоты и креозотиновой можетъ быть объяснена такимъ образомъ, что послѣдняя имѣетъ строеніе: $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_3(HO) \\ CO(HO) \end{matrix}\right.$ (Ladenburg).

бензойной и оксидрациловой могло бы быть выражено, примѣрно, слѣдующими формулами:



Онѣ отличались бы тѣмъ только, что алкогольный водяной остатокъ, въ первомъ случаѣ, занялъ мѣсто водорода H^a, во второмъ — мѣсто водорода H^b, а въ третьемъ — мѣсто водорода H^c. Необходимость образованія изъ нихъ тожественной одноатомной кислоты, при этомъ предположеніи, очевидна [1]).

Какъ оксибензойная, такъ и оксидрациловая кислоты получаются превращеніями, такъ называемыхъ, нитробензойной и нитродрациловой кислотъ, изъ которыхъ первая образуется прямо нитрованіемъ кислоты бензойной, а вторая, вмѣстѣ съ первой, является продуктомъ дѣйствія дымящейся азотной кислоты на толуолъ [2]). Оксидрациловая (параоксибензойная) кислота происходитъ еще изъ своего кислаго мэтильнаго эфира, извѣстнаго подъ названіемъ анисовой кислоты, дѣйствіемъ кислоты іодистоводородной (Зайцевъ 1-й):

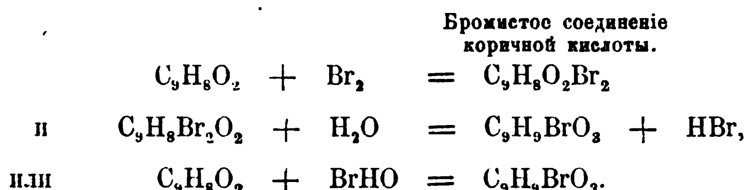


Флоретиновая кислота, получаемая изъ флоретина — сложнаго эфира ея и флороглюцина (см. § 149), также способна распадаться на углекислоту и флорильный фенолъ; она, слѣдовательно, аналогична тремъ только что описаннымъ кислотамъ $C_7H_6O_3$, но которой именно — еще нельзя рѣшить. Фениломо-

[1]) Это объясненіе вполнѣ согласно съ появившимся позднѣе и нынѣ всѣми принятымъ взглядомъ Kekulé на строеніе ароматическихъ соединеній: оно представляетъ простое слѣдствіе изъ названнаго воззрѣнія (ср. сноску на стр. 189).

[2]) Окисленіемъ толуола получается, какъ извѣстно (см. § 115), кислота бензойная, но если здѣсь происходитъ нитрованіе и окисленіе, то, вѣроятно, замѣщенію группой NO_2 подвергаются два различныхъ пая водорода въ фенильной группѣ, находящейся, какъ въ толуолѣ, такъ и въ кислотѣ бензойной.

лочная кислота образуется путемъ замѣщенія водородомъ брома (при дѣйствіи амальгамы натрія и воды) въ соотвѣтствующей однобромленной кислотѣ — монобромфенилмолочной, которая, въ свой чередъ, можетъ быть получена или дѣйствіемъ кипящей воды на двубромистое соединеніе коричной кислоты, или путемъ присоединенія бромноватистой кислоты къ коричной (Glaser):



Бромистое соединеніе коричной кислоты.

$$C_9H_8O_2 + Br_2 = C_9H_8O_2Br_2$$

и $$C_9H_8Br_2O_2 + H_2O = C_9H_9BrO_3 + HBr,$$

или $$C_9H_8O_2 + BrHO = C_9H_9BrO_3.$$

Троповая кислота была получена расщепленіемъ алкалоида атропина въ условіяхъ присоединенія элементовъ воды (Lossen) *). Оксикуминовая кислота получается изъ куминовой также, какъ оксибензойная изъ бензойной.

Двуатомныя одноосновныя кислоты, еще болѣе непредѣльныя, чѣмъ ароматическія, представляютъ изомерныя между собою кислоты кумаровая и паракумаровая, $C_9H_8O_3$ (непредѣльнаго ряда $C_nH_{2n-10}O_3$). Третья кислота съ тѣмъ же эмпирическимъ составомъ есть фенилокси-акриловая. Будетъ ли эта послѣдняя кислота тожественна или изомерна съ кумаровой или паракумаровой кислотами, вопросъ пока еще не рѣшенный. По ихъ эмпирической формулѣ эти кислоты относятся къ коричной такъ, какъ изомерныя оксибензойныя кислоты относятся къ бензойной. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали кумаровая кислота переходитъ въ салициловую кислоту, а паракумаровая — въ параоксибензойную (окси-

*) Въ послѣднее время получены еще двѣ двуатомныя одноосновныя ароматическія кислоты, состава $C_9H_{10}O_3$: гидропаракумаровая и ксилетиновая. Первая образуется путемъ присоединенія къ паракумаровой кислотѣ водорода въ состояніи выдѣленія и находится въ такомъ же отношеніи къ ней, какъ мелилотовая (гидрокумаровая) кислота — къ кумаровой; она изомерна съ мелилотовой и флоретиновой кислотами (Malin). Ксилетиновая кислота приготовлена синтетическимъ путемъ — дѣйствіемъ углекислоты въ присутствіи натрія на ксиленолъ (см. добавленіе къ § 139 на стр. 230). Растворы ея даютъ фіолетовое окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ. Ксилетиновая кислота не тожественна съ кислотами флоретиновой, троповой и мелилотовой (Beilstein и Вроблевскій). Пока еще не извѣстно, отличается ли гидропаракумаровая кислота отъ кислотъ троповой, фенилмолочной и ксилетиновой, а также отличаются ли двѣ послѣднихъ кислоты другъ отъ друга.

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

драциловую). Третья изомерная кислота $C_9H_8O_3$ при этой реакціи должна дать оксибензойную кислоту, и возможно, что подобное отношеніе окажется принадлежащимъ фенилокси-акриловой кислотѣ.— Получена кумаровая кислота присоединеніемъ воды къ кумарину, $C_9H_6O_2$, — пахучему кристаллическому веществу, встрѣчающемуся въ разныхъ растеніяхъ (въ бобкахъ — плодѣ Dipterix odorata, въ Asperula odorata, Anthoxanthum odoratum, Melilotus и проч.). Кумаринъ, хотя и можетъ, поэтому, считаться ангидридомъ кумаровой кислоты, но относится, по нѣкоторымъ свойствамъ, къ группѣ альдегидныхъ веществъ. — Паракумаровая кислота получается при кипяченіи алоя (сабура) съ разведенной сѣрной кислотой (Hlasiwetz и Malin), а фенилокси-акриловая получена путемъ выдѣленія HBr изъ выше упомянутой монобромфенилмолочной кислоты при дѣйствіи алкогольнаго раствора ѣдкаго кали (Glaser).— Къ одному ряду съ описанными кислотами принадлежитъ, быть можетъ, пипитцагоиновая кислота — кристаллическое желтое вещество, добытое изъ корня одного мексиканскаго растенія (Weld). — Представителемъ ряда $C_nH_{2n-12}O_3$, быть можетъ, будетъ желтая кристаллическая хризофановая кислота $C_{10}H_8O_3$ (Rochleder и Heldt), находящаяся въ ревенномъ корнѣ и нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ, а въ рядѣ $C_nH_{2n-14}O_3$ могла бы помѣститься хризиновая кислота $C_{11}H_8O_3$ (Piccard), найденная въ лиственныхъ почкахъ нѣкоторыхъ тополей. Вещества эти, впрочемъ, еще недостаточно изслѣдованы для того, чтобъ судить объ ихъ положеніи въ общей системѣ. По своему желтому цвѣту, они сходны другъ съ другомъ и по тому же признаку, уклоняются отъ другихъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ.

Наконецъ, наиболѣе непредѣльное вещество, котораго химическія отношенія мало разъяснены, но которое, судя по составу, можетъ относиться къ двуатомнымъ одноосновнымъ кислотамъ— будетъ кислота бензиловая $C_{14}H_{12}O_3$ (ряда $C_nH_{2n-16}O_3$). Тѣло это, въ видѣ калійной соли, получается присоединеніемъ ѣдкаго кали къ бензилу $C_{14}H_{10}O_2$ — полимеру радикала бензойной кислоты $(C_7H_5O)'$:

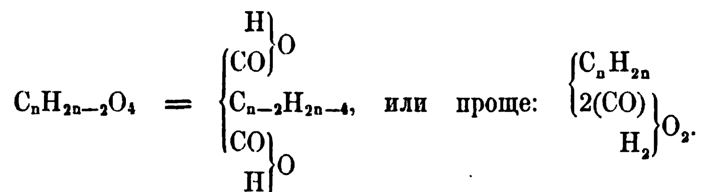
$$C_{14}H_{10}O_2 + KHO = C_{14}H_{11}KO_3;$$

оно происходитъ также, и съ тѣмъ же реагентомъ, изъ бензоина $C_{14}H_{12}O_2$ — полимернаго видоизмѣненія бензойнаго альдегида, въ которое послѣдній, при извѣстныхъ условіяхъ, довольно легко переходитъ. Образованіе бензилокислаго калія изъ бен-

зоина сопровождается выдѣленіемъ водорода. Бензиловая кислота не летуча—и при сухой перегонкѣ, производитъ красный, еще не изслѣдованный, маслообразный продуктъ. Съ PCl_5, она даетъ хлорангидридъ $C_{14}H_{11}O_2Cl$.

2. Двуатомныя двуосновныя кислоты.

Предѣльныя двуатомныя двуосновныя кислоты. 183. Кислоты эти содержатъ два водяныхъ остатка, соединенныхъ съ окисленнымъ углемъ (кислотные водяные остатки), или—что все равно—двѣ группы $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ (карбогидроксильныя или карбоксильныя группы). Углеводородный радикалъ, если онъ присутствуетъ, очевидно, долженъ быть здѣсь двуатоменъ, и въ предѣльныхъ кислотахъ, также какъ въ гомологахъ молочной кислоты, будетъ имѣть составъ C_nH_{2n}. — Общая формула двуатомныхъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ такимъ образомъ:

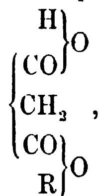


$$C_nH_{2n-2}O_4 = \begin{cases}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\ C_{n-2}H_{2n-4},\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases} \text{ или проще: } \begin{cases}C_nH_{2n}\\ \left.\begin{matrix}2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.\end{cases}$$

Понятно, что для этихъ кислотъ, какъ и для двуатомныхъ одноосновныхъ, существуетъ возможность двухъ фазъ для каждаго превращенія, свойственнаго гидратнымъ веществамъ вообще. Но здѣсь оба водяные остатки, находясь въ одинаковомъ отношеніи къ другимъ составнымъ частямъ, будутъ обладать одинаковымъ химическимъ характеромъ и, притомъ, тѣмъ именно, который свойственъ водяному остатку кислотъ одноосновныхъ.— Слѣдовательно, который бы изъ этихъ остатковъ ни подвергся опредѣленному превращенію, образовавшееся производное будетъ одно и то же, и тѣхъ случаевъ изомеріи производныхъ, которые возможны для производныхъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ, здѣсь, вѣроятно, не существуетъ. Въ то же время, очевидно, послѣ первой фазы превращенія, т. е. превращенія, совершившагося надъ однимъ водянымъ остаткомъ, эти кислоты должны давать еще кислыя вещества — тѣла, еще содержащія одну не

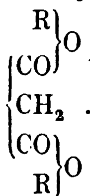
измѣненную группу $[CO(HO)]'$.—Въ самомъ дѣлѣ, напр., для кислоты малоновой $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\CH_2\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ должны существовать двѣ соли и два сложные эфира, которыхъ формулы, если обозначить чрезъ R металлъ или алкогольный радикалъ, будутъ:

Кислая соль или кислый эѳиръ.



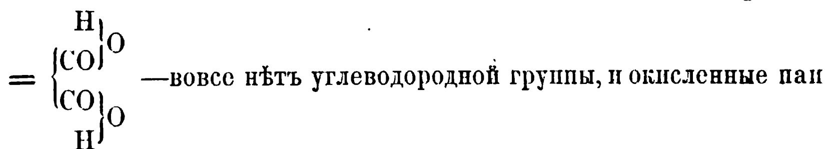
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\CH_2\\\left.\begin{matrix}CO\\R\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$,

Средняя соль или средній эѳиръ.



$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R\\CO\end{matrix}\right\}O\\CH_2\\\left.\begin{matrix}CO\\R\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$.

Изомерія описываемыхъ кислотъ, очевидно, дѣлается мыслимой (если не принять различія единицъ сродства) только для члена съ 4 паями угля въ составѣ—тѣла, содержащаго углеводородную группу, одинаковую, по эмпирической формулѣ, съ находящеюся въ кислотахъ молочныхъ, которыя заключаютъ только 3 пая угля. Вообще, число изомерныхъ видоизмѣненій, теоретически возможныхъ для каждаго члена въ этомъ гомологичномъ рядѣ, будетъ равняться числу такихъ же видоизмѣненій, возможныхъ для двуатомной одноосновной предѣльной кислоты, содержащей угля однимъ паемъ менѣе.—Простѣйшій членъ ряда будетъ здѣсь, какъ и въ рядахъ другихъ кислотъ, не вполнѣ аналогиченъ съ высшими. Въ этомъ членѣ—въ щавелевой кислотѣ $C_2H_2O_4$ =



$= \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ —вовсе нѣтъ углеводородной группы, и окисленные паи угля непосредственно соединены одинъ съ другимъ.

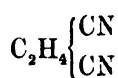
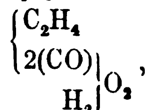
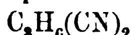
Наконецъ, по двуосновности, но не по эмпирической формулѣ, сюда могла бы быть отнесена, если бы она существовала, гидратная угольная кислота $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$. Эта ипотетическая частица яв-

ляется такимъ образомъ примыкающею, съ одной стороны, къ двуатомнымъ одноосновнымъ,—съ другой—къ двуатомнымъ двуосновнымъ кислотамъ.

Общіе способы образованія кислотъ двуатомныхъ двуосновныхъ.

184. Синтетическіе способы образованія двуатомныхъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ вообще аналогичны тѣмъ, которыми происходятъ другія, уже описанныя, кислоты. Кислоты $C_nH_{2n-2}O_4$ образуются дѣйствіемъ щелочей, изъ ціанистыхъ соединеній, содержащихъ 2 пая радикала ціана $Cy = CN$.

Такимъ образомъ,

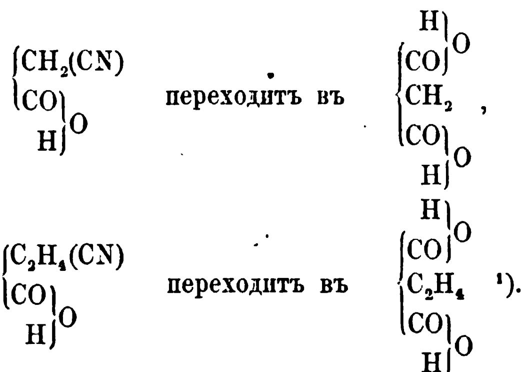
Ціанистый этиленъ	даетъ	янтарную кислоту.
		
Ціанистый пропиленъ	»	пировиннокаменную кислоту.
		

и, вѣроятно, вообще $C_nH_{2n}(CN)_2$ дадутъ $\left.\begin{cases}C_nH_{2n}\\2(CO)\\H_2\end{cases}\right\}O_2$.

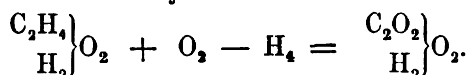
Такъ какъ, при всѣхъ этихъ превращеніяхъ, CN переходитъ въ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, то понятно, что щавелевая кислота, — простѣйшій членъ ряда, — представляющая двѣ, соединенныя между собою углеродным сродствомъ, группы $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, можетъ образоваться изъ $\begin{cases}CN\\CN\end{cases}$ — такъ называемаго ціана (въ свободномъ состояніи).

Кромѣ того, описываемыя кислоты могутъ происходить изъ ціанистыхъ соединеній, заключающихъ только одинъ пай ціана, но уже содержащихъ и одну готовую группу $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$. Въ самомъ дѣлѣ, одноціаноуксусная кислота [1]) даетъ малоновую, а одноціанопропіоновая — янтарную кислоту (Hugo Müller, Kolbe):

[1]) Ціаноуксусная кислота и ея гомологи могутъ быть получены двойнымъ разложеніемъ хлороуксусной кислоты и ея гомологовъ съ ціанистыми металлами.



Чистой реакціей окисленія, нѣкоторыя изъ описываемыхъ кислотъ происходятъ изъ гликоловъ. По крайней мѣрѣ, щавелевая кислота получена этимъ путемъ изъ этилен-гликола (ср. § 142):



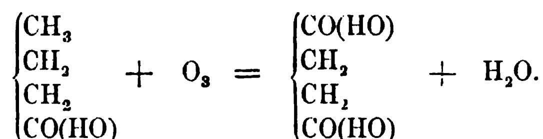
Также окисленіе углеводородовъ и одноатомныхъ кислотъ можетъ вести къ образованію двуосновныхъ кислотъ. Этотъ способъ образованія можетъ, кажется, считаться довольно общимъ, какъ для предѣльныхъ, такъ и для ароматическихъ двуосновныхъ кислотъ. Какъ кажется, при осторожномъ окисленіи марганцово-

[1]) Очевидно, что строеніе образующихся кислотъ должно находиться въ ближайшей связи со строеніемъ того вещества, изъ котораго исходятъ при синтезѣ; группа C_nH_{2n}, находившаяся въ послѣднемъ, переходитъ не измѣненною въ образующуюся кислоту. Такимъ образомъ, изъ ціанистаго этилена $\begin{cases} CH_2Cy \\ CH_2Cy \end{cases}$ получаютъ обыкновенную (этилено-) янтарную кислоту *), между тѣмъ какъ изъ ціанопропіоновой можетъ образоваться или этилено-, или этилидено-янтарная кислота, смотря по тому, приготовлена ли ціанопропіоновая кислота изъ хлоропропіоновой, заключающей группу этилена $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$, или изъ кислоты съ группой изомерной—этилидена $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$ (Wichelhaus).

*) Можно было ожидать, что и изъ хлористаго этилидена, путемъ превращенія его въ соотвѣтствующіе ціан-ангидридъ и кислоту, получится этилидено-янтарная кислота. Опыты (Erlenmeyer, Simpson) показали, однако же, что здѣсь образуется обыкновенная янтарная кислота. Поэтому надо допустить, что здѣсь, какъ и въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ, происходитъ превращеніе этилиденной группы въ этиленную.

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

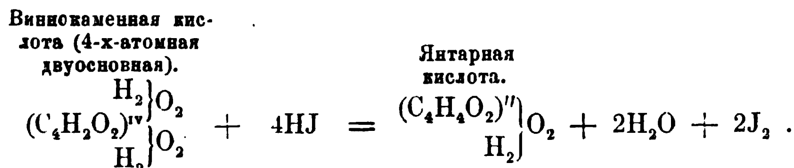
кислымъ кали углеводороды C_nH_{2n} даютъ одноосновныя кислоты $C_nH_{2n}O_3$ (Truchot), а изъ послѣднихъ многія могутъ переходить далѣе въ двуосновныя кислоты. Такимъ образомъ, при окисленіи нормальной бутириновой кислоты получается янтарная кислота:



$$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CO(HO)\end{array}\right. + O_3 = \left\{\begin{array}{l}CO(HO)\\CH_2\\CH_2\\CO(HO)\end{array}\right. + H_2O.$$

Поэтому понятно, что болѣе энергичное окисленіе углеводородовъ C_nH_{2n}, въ извѣстныхъ случаяхъ, можетъ вести прямо къ образованію кислотъ $C_nH_{2n-2}O_4$ (Berthelot). Эти случаи окисленія являются совершенно подобными тому ходу окисленія, который лучше изученъ для ароматическихъ углеводородовъ (Fittig, Beilstein) (ср. § 115 b).

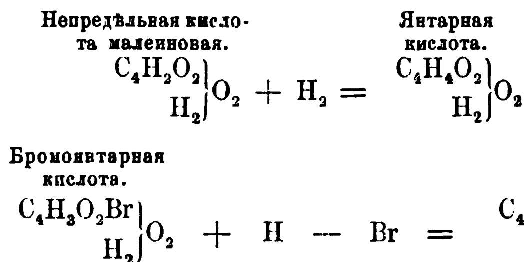
Замѣщеніемъ водянаго остатка водородомъ, получаются двуатомныя двуосновныя кислоты изъ кислотъ той же основности, но большей атомности; изъ кислотъ непредѣльныхъ, одинаковой съ ними атомности и основности, онѣ могутъ происходить присоединеніемъ водорода, а изъ своихъ галоидныхъ производныхъ— замѣщеніемъ галоида водородомъ. Первая реакція имѣетъ мѣсто при дѣйствіи іодоводорода или іодистаго фосфора и воды (Dessaignes, Schmitt); напримѣръ:



Виннокаменная кислота (4-х-атомная двуосновная). — Янтарная кислота.

$$\begin{array}{r}H_2\\(C_4H_2O_2)^{IV}\\H_2\end{array}\!\!\begin{array}{l}\}O_2\\ \\ \}O_2\end{array} + 4HJ = \begin{array}{r}(C_4H_4O_2)''\\H_2\end{array}\!\!\Big\}O_2 + 2H_2O + 2J_2\ .$$

Вторая и третья реакціи имѣютъ мѣсто преимущественно при вліяніи выдѣляющагося (амальгамой натрія съ водою) водорода:



Непредѣльная кислота малеиновая. — Янтарная кислота.

$$\begin{array}{r}C_4H_2O_2\\H_2\end{array}\!\!\Big\}O_2 + H_2 = \begin{array}{r}C_4H_4O_2\\H_2\end{array}\!\!\Big\}O_2$$

Бромоянтарная кислота.

$$\begin{array}{r}C_4H_3O_2Br\\H_2\end{array}\!\!\Big\}O_2 + H - Br = \begin{array}{r}C_4H_4O_2\\H_2\end{array}\!\!\Big\}O_2.$$

Распаденіе одноатомныхъ кислотъ ряда $C_nH_{2n-4}O_2$ при окисленіи представляетъ, какъ кажется, также общій способъ образованія предѣльныхъ двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ (ср. § 174).

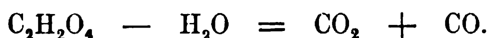
Наконецъ, описываемыя кислоты являются не рѣдко продуктами сильнаго окисленія различныхъ, болѣе сложныхъ веществъ, продолжительнымъ дѣйствіемъ кислоты азотной: многія изъ нихъ одновременно происходятъ этимъ путемъ, въ особенности — изъ жировъ.

Физическія свойства и химическія превращенія кислотъ двуатомныхъ двуосновныхъ. 185. Описываемыя кислоты, вообще, представляютъ тѣла твердыя, кристаллическія, растворимыя въ водѣ и спиртѣ, не имѣющія запаха и одаренныя сильно-кислымъ вкусомъ. Тѣ изъ нихъ, которыя имѣютъ частицу средней сложности, обнаруживаютъ нѣкоторую летучесть. — При повторенныхъ перегонкахъ и, преимущественно, при содѣйствіи веществъ, отнимающихъ воду, онѣ способны терять воду и переходить, подобно нѣкоторымъ двуатомнымъ одноосновнымъ кислотамъ, въ ангидриды:

Ангидридъ янтарный.

$$C_4H_6O_4 - H_2O = C_4H_4O_3.$$

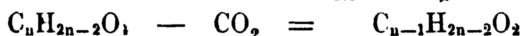
Исключеніе изъ этого правила представляетъ — простѣйшій членъ ряда — кислота щавелевая, которой ангидридъ не существуетъ, и которая, теряя воду, даетъ равные объемы углекислоты и окиси углерода:



$$C_2H_2O_4 - H_2O = CO_2 + CO.$$

Подобно одноатомнымъ кислотамъ, описываемыя кислоты могутъ, при извѣстныхъ условіяхъ, выдѣлять угольную кислоту, образованіе которой происходитъ, также какъ и у одноатомныхъ кислотъ, на счетъ группы CO, присутствующей въ частицѣ. Такъ какъ частица двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ содержитъ двѣ такихъ группы, то для нихъ возможны двѣ фазы упомянутаго превращенія: потеря одной—, или потеря двухъ частицъ углекислоты. Въ первомъ случаѣ, изъ двуатомной двуосновной кислоты происходитъ одноатомная кислота, содержащая однимъ паемъ угля менѣе, во второмъ — углеводородъ предѣльный, содержащій углерода менѣе двумя паями противу разлагающейся двуосновной и однимъ паемъ менѣе противу одноатомной кислоты, представляющей продуктъ первой фазы разложенія (ср. § 106):

Кислота одноатомная.



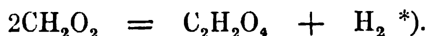
$$C_nH_{2n-2}O_4 \; - \; CO_2 \; = \; C_{n-1}H_{2n-2}O_2$$

Углеводородъ предѣльный.

$$C_nH_{2n-2}O_4 \; - \; 2CO_2 \; = \; C_{n-2}H_{2n-2}.$$

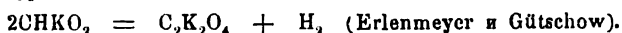
Такимъ образомъ, щавелевая кислота даетъ, теряя CO_2, муравейную кислоту, малоновая—уксусную, янтарная — пропіоновую кислоту (Koch). Эта фаза разложенія, для щавелевой кислоты, имѣетъ мѣсто, при ея нагрѣваніи съ глицериномъ (Berthelot, ср. § 169); для янтарной кислоты — при легкомъ нагрѣваніи со щелочами. Распаденіе это идетъ само собою, что особенно интересно, при дѣйствіи свѣта на растворы двуосновныхъ кислотъ, къ которымъ примѣшана соль окиси урана. Такимъ образомъ, изъ щавелевой кислоты получена муравейная, изъ янтарной — пропіоновая, изъ пировинпокаменной — бутириновая (или изобутириновая?) кислота (Seecamp). Образованіе предѣльныхъ углеводородовъ, съ потерею $2CO_2$, происходитъ у высшихъ членовъ ряда (Riche), при сухой перегонкѣ съ избыткомъ щелочи. Простѣйшая изъ описываемыхъ кислотъ—щавелевая выдѣляетъ, при тѣхъ же условіяхъ, водородъ, оставляя углекислую соль.—Кромѣ того, вѣроятно, всѣмъ кислотамъ этого ряда присуща способность, при электролизѣ солей, окисляться на счетъ электролитическаго кислорода и производить, отдѣляя углекислоту, углеводородъ C_nH_{2n}.—Такое разложеніе происходитъ у янтарной кислоты, дающей этиленъ (Kekulé, ср. § 108).

Частное описаніе двуатомныхъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ. 186. Щавелевая кислота (Acidum oxalicum) $C_2H_2O_4$ — простѣйшій членъ ряда — можетъ происходить, кромѣ описанныхъ способовъ, еще нагрѣваніемъ муравейнокислыхъ солей съ избыткомъ щелочи, причемъ отдѣляется водородъ и происходитъ щавелевокислая соль:



$$2CH_2O_2 \; = \; C_2H_2O_4 \; + \; H_2 \; *).$$

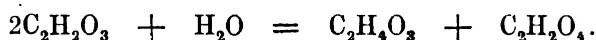
*) Щавелевая кислота образуется прямо синтетически изъ углекислоты, именно при пропусканіи струи сухой углекислоты въ расплавленный и смѣшанный съ пескомъ натрій или калій, или же въ кипящую амальгаму калія (Drechsel). Щавелевокислая соль образуется также чистой реакціей при нагрѣваніи муравейнокислыхъ солей щелочныхъ металловъ:



$$2CHKO_2 \; = \; C_2K_2O_4 \; + \; H_2$$ (Erlenmeyer и Gütschow).

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

Она происходитъ также прямымъ присоединеніемъ кислорода къ особому, соотвѣтствующему ей, альдегидному веществу, гліоксалу $C_2H_2O_2$, и дѣйствіемъ щелочей на гліоксиловую кислоту. Гліоксиловая кислота $C_2H_2O_3$, подобно превращенію бензойнаго альдегида въ бензильный алкоголь и бензойную кислоту, распадается при этомъ на гликоловую и щавелевую кислоты:

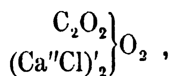


$$2C_2H_2O_3 + H_2O = C_2H_4O_3 + C_2H_2O_4.$$

Щавелевая кислота представляетъ, далѣе, обыкновенный продуктъ сильнаго окисленія многихъ веществъ сахаристыхъ (см. § 154) и тѣлъ къ нимъ близкихъ (древесины, крахмала и т. п.). На этомъ основываются обыкновенные способы ея приготовленія: для полученія щавелевой кислоты, или обработываютъ глюкозы азотной кислотой, или нагрѣваютъ древесные опилки со смѣсью ѣдкаго кали и ѣдкаго натра.

Въ природѣ встрѣчается щавелевая кислота, въ видѣ солей, какъ въ растительномъ, такъ и въ животномъ царствѣ: кислая калійная соль ея находится въ щавелѣ и кислицѣ (Oxalis), натронная — въ различныхъ породахъ солянокъ (Salsola), известковая — въ нѣкоторыхъ поростахъ и также, у животныхъ, — въ мочѣ, въ околоплодной жидкости и проч.

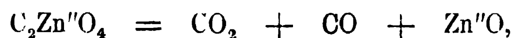
Щавелевая кислота кристаллизуется въ безцвѣтныхъ, вывѣтривающихся при нагрѣваніи, призмахъ, содержащихъ 2 частицы кристаллизаціонной воды $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Она обладаетъ весьма сильными кислыми, ѣдкими свойствами. — Для нея извѣстны не только кислыя соли (C_2HMO_4) и среднія ($C_2M_2O_4$), но также и соли болѣе сложнаго состава. Къ числу послѣднихъ принадлежитъ, напр., соль съ двуатомнымъ кальціемъ (Fritzsche):



$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (Ca''Cl)'_2 \end{matrix}\right\} O_2 ,$$

напоминающая свинцовыя, содержащія галоидъ, соли уксусной кислоты (см. § 168).

Содержа, сравнительно, много кислорода, щавелевая кислота, свободная и въ соляхъ, легко подвергается окисленію или разложенію (при нагрѣваніи), при чемъ не оставляетъ угля; ея соли съ тѣми металлами, которыхъ окислы не легко возстановляются, оставляютъ окись металла; напримѣръ:



$$C_2Zn''O_4 = CO_2 + CO + Zn''O,$$

а соль, напр., серебряная, имѣющая способность разлагаться съ легкимъ взрывомъ, даетъ чистый металлъ:

$$C_2Ag_2O_4 = Ag_2 + 2CO_2.$$

Кислыя соли, которыя щавелевая кислота производитъ съ одноатомными металлами (напр. C_2HKO_4 — такъ называемая щавельная соль), могутъ иногда соединяться еще со щавелевой кислотою, образуя соединеніе, соотвѣтствующее соединенію уксусной кислоты съ уксуснокислымъ каліемъ; таковъ будетъ, такъ называемый, четырех-кислый щавелевокислый калій $C_2HKO_4 + C_2H_2O_4$.— Полною нерастворимостью въ водѣ отличается, изъ числа щавелевокислыхъ солей, известковая, къ образованію которой щавелевая кислота склонна настолько, что даетъ осадокъ въ растворѣ гипса, и освобождаетъ при этомъ сѣрную кислоту.

Малоновая кислота $C_3H_4O_4$, кромѣ синтетическихъ способовъ образованія, получена еще окисленіемъ яблочной (трехатомной двуосновной) кислоты $C_4H_6O_5$ хромокислымъ каліемъ съ сѣрною кислотой.

Обыкновенная этилено-янтарная кислота $\begin{cases} CO(HO) \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$, найденная сначала, какъ указываетъ названіе, въ янтарѣ, встрѣчается въ организмахъ растительныхъ (въ полыни и проч.) и животныхъ (въ различныхъ железахъ). Синтетически ее можно приготовить, кромѣ перехода черезъ ціанистый этиленъ (Simpson), и изъ соотвѣтствующаго видоизмѣненія ціанопропіоновой кислоты, (исходя отъ такъ называемой бетахлоропропіоновой кислоты, получаемой изъ глицериновой; Wichelhaus). Она всегда образуется при окисленіи жировъ азотною кислотою, а получается, обыкновенно, замѣщеніемъ водянаго остатка посредствомъ водорода въ кислотѣ яблочной, известковую соль которой, въ смѣси съ водою и дрождями, или творогомъ, подвергаютъ для этого броженію. — Янтарная кислота представляетъ также постоянный, хотя незначительный по количеству, продуктъ спиртоваго броженія (см. § 155). — Янтарная кислота кристаллизуется въ бѣлыхъ листоватыхъ или призматическихъ кристаллахъ, возгоняется безъ разложенія около 140°, а при 180° плавится и начинаетъ разлагаться на воду и ангидридъ.

Частица янтарнокислаго калія можетъ соединяться съ части-

цей янтарной кислоты, подобно тому какъ это дѣлаетъ щавелевая кислота.

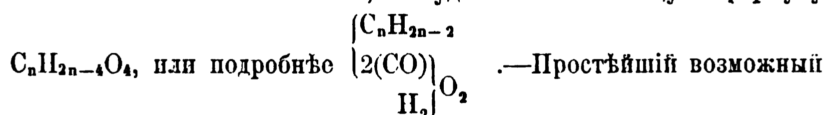
Этилидено-янтарная кислота $\begin{cases} CH_3 \\ CH[CO(OH)] \\ CO(OH) \end{cases}$ еще очень мало изслѣдована и пока приготовлена синтетически только изъ соотвѣтствующей ціанопропіоновой кислоты (исходя изъ хлоропропіоновой, которая получается или при дѣйствіи воды на хлорангидридъ этилиденомолочной кислоты $C_3H_4OCl_2$, или охлореніемъ пропіоновой кислоты). Она плавится при 130° и въ четыре раза растворимѣе въ водѣ, чѣмъ обыкновенная янтарная кислота (Wichelhaus).

Пировиннокаменная кислота $C_5H_8O_4$ получается при сухой перегонкѣ виннокаменной кислоты — по всей вѣроятности, изъ образующейся сначала пировиноградной кислоты. Она приготовляется также дѣйствіемъ амальгамы натрія и воды на соотвѣтствующія непредѣльныя, изомерныя между собою, кислоты $C_5H_6O_4$ (итаконовую, мезаконовую и цитраконовую, см. § 187) и синтетически изъ ціанистаго пропилена. Съ пировиннокаменной кислотой, быть можетъ, изомерна липиновая, образующаяся, по нѣкоторымъ наблюденіямъ, при окисленіи жировъ азотною кислотою. Существованіе ея подлежитъ еще, впрочемъ, сомнѣнію (Arppe).

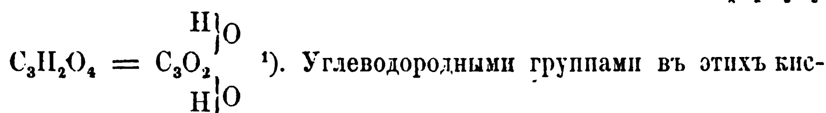
Высшіе члены этого ряда, а именно — кислоты адипиновая $C_6H_{10}O_4$, пимелиновая $C_7H_{12}O_4$, пробковая (субериновая) $C_8H_{14}O_4$, азелаиновая $C_9H_{16}O_4$ получаются также дѣйствіемъ азотной кислоты на разныя жирныя вещества (пробковая — также дѣйствіемъ азотной кислоты на пробку и, вообще, древесину). Онѣ мало извѣстны въ чистомъ состояніи. Первая изъ нихъ или, быть можетъ, ея изомерное видоизмѣненіе, получена дѣйствіемъ іодоводорода на кислоту слизевую (шести-атомную двуосновную) $C_6H_{10}O_8$ (Crum-Brown), чрезъ замѣщеніе въ этой послѣдней водородомъ четырехъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ. Кислота себациновая (сальная, пиролеиновая) $C_{10}H_{18}O_4$, происходящая сухой перегонкой олеиновой кислоты, извѣстна нѣсколько лучше; наружностью походитъ она на кислоту бензойную. — Формула $C_9H_{16}O_4$ приписывается еще кислотамъ лепаргиловой и анхоиновой, которыя тоже получены были окисленіемъ и, быть можетъ, изомерны или тожественны съ азелаиновой кислотой. Точно также ипомовая кислота, приготовленная окисленіемъ разныхъ веществъ, добытыхъ изъ смолы ялаппы, кажется, изомерна съ

себациновой. — Наконецъ, высшимъ извѣстнымъ членомъ ряда двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ будетъ, повидимому, судя по эмпирическому составу, кислота роцеллевая $C_{17}H_{32}O_4$, найденная въ нѣкоторыхъ красильныхъ поростахъ (рода Rocella).

Непредѣльныя двуатомныя двуосновныя кислоты. 187. Рядъ непредѣльныхъ двуатомныхъ кислотъ, относящихся къ предѣльнымъ также, какъ акриловая кислота и ея гомологи относятся къ пропіоновой и ея гомологамъ, — будетъ имѣть общую формулу



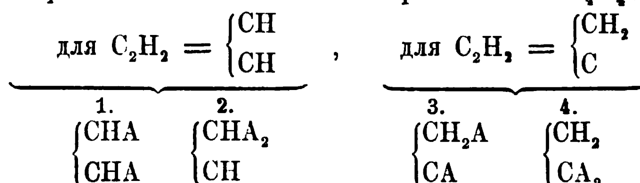
$C_nH_{2n-4}O_4$, или подробнѣе $\left.\begin{cases} C_nH_{2n-2} \\ 2(CO) \\ H_2 \end{cases}\right\} O_2$.—Простѣйшій возможный членъ этого ряда, до сихъ поръ, впрочемъ, еще не извѣстный, — членъ, котораго радикалъ не содержалъ бы водорода, долженъ соотвѣтствовать кислотѣ малоновой и имѣть формулу



$C_3H_2O_4 = C_3O_2 \begin{matrix} H\}O \\ H\}O \end{matrix}$ [1]). Углеводородными группами въ этихъ кислотахъ являются непредѣльные углеводороды C_nH_{2n-2}. Изомеріею этихъ углеводородныхъ группъ можетъ, также какъ и въ кислотахъ предѣльныхъ, условливаться изомерія описываемыхъ кислотъ, но въ то же время, здѣсь, какъ и вообще у многихъ непредѣльныхъ веществъ, возможна другая причина изомеріи — различіе въ химическомъ размѣщеніи группъ $(CO,HO)'$ относительно отдѣльныхъ паевъ группы C_nH_{2n-2}, хотя эта послѣдняя группа остается въ обоихъ случаяхъ одинаковою (ср. § 114). Такимъ образомъ, напр., для кислоты $C_4H_4O_4 = \left.\begin{cases} C_2H_2 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{cases}\right\} O_2$ мыслимы

[1]) Къ этой кислотѣ близка непредѣльная двуосновная кислота кумоновая $C_4H_2O_3$, уклоняющаяся отъ всѣхъ двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ по количеству кислорода. Она получена особыми превращеніями кислоты слизевой (ср. § 198). Кумоновая кислота гомологична, по эмпирическому составу, съ пирослизевой кислотой. Отъ этой послѣдней она отличается, однако же, своею двуосновностью, доказанною фактически (Beilstein и Schmelz). Двуосновность эта, впрочемъ, вполнѣ согласуется съ теоріей: если въ кумоновой кислотѣ находятся два водяныхъ остатка, то ея не полная раціональная формула будетъ $\left.\begin{matrix} C_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$, и тогда понятно, что водяные остатки, соединенные съ группой, состоящей только изъ угля и кислорода, имѣютъ кислотный характеръ.

два разряда изомеріи, условливаемые изомеріей группы C_2H_2 (ацетилена), и въ каждомъ изъ этихъ разрядовъ возможны еще два случая изомеріи, зависящіе отъ различнаго размѣщенія группъ (CO,HO)'. Если чрезъ A обозначимъ эти послѣднія группы, то формулы теоретически-возможныхъ изомеровъ кислоты $C_4H_4O_4$ будутъ:



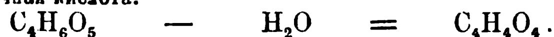
При взглядѣ на формулы, становится очевиднымъ, что если эти изомеры, соединяясь съ водородомъ, превратятся въ предѣльное вещество, то 1-й и 3-й изъ нихъ дадутъ одну и ту же кислоту— обыкновенную (этилен-) янтарную, заключающую группу $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ и, точно также 2-й и 4-й изомеры дадутъ оба одинъ и тотъ же изомеръ янтарной кислоты — кислоту этилидено-янтарную, содержащую группу $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$.

Само собою разумѣется, что для кислотъ болѣе сложнаго состава и число возможныхъ изомеровъ должно быть больше, но отношенія ихъ къ предѣльнымъ двуатомнымъ двуосновнымъ кислотамъ, и причины изомеріи должны быть аналогичны съ приведенными здѣсь.

Въ описываемомъ рядѣ кислотъ, дѣйствительно извѣстно довольно много изомерныхъ видоизмѣненій, которыя, переходя къ предѣлу, даютъ одну и ту же кислоту предѣльную. Такимъ образомъ, изомерныя между собою малеиновая и фумаровая кислоты $C_4H_4O_4$, обѣ производятъ, соединяясь съ водородомъ, янтарную кислоту, а три до сихъ поръ открытые изомера $C_5H_6O_4$ — кислоты итаконовая, мезаконовая и цитраконовая — всѣ образуютъ съ водородомъ кислоту пировинокаменную (см. выше).

Названныя пять кислотъ, представляющія видоизмѣненія двухъ членовъ описываемаго ряда, суть наиболѣе изслѣдованные его представители. — Кислоты $C_4H_4O_4$ — фумаровая и малеиновая — обѣ происходятъ при сухой перегонкѣ яблочной (трехатомной двуосновной) кислоты, вслѣдствіе потери воды:

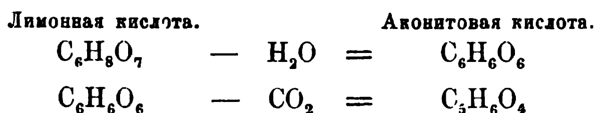
Яблочная кислота.


$$C_4H_6O_5 - H_2O = C_4H_4O_4.$$

Фумаровая кислота находится при этомъ въ остаткѣ, а малеиновая можетъ быть получена выпариваніемъ воднаго дестиллята. Фумаровая кислота встрѣчается также въ природѣ — въ нѣкоторыхъ грибахъ, поростахъ и дымянкѣ (Fumaria officinalis). Отсюда для нея еще — названіе кислоты болетовой и лишайной (Flechtensäure).

Фумаровая и малеиновая кислоты обѣ бѣлы, кристалличны; изъ нихъ, фумаровая гораздо менѣе, чѣмъ малеиновая, растворима въ водѣ. Обѣ онѣ, кромѣ упомянутой выше способности соединяться съ водородомъ, при дѣйствіи іодистаго водорода или амальгамы натрія и воды, соединяются также прямо съ Br_2. При нагрѣваніи, какъ фумаровая, такъ и малеиновая кислоты, теряя воду, производятъ одно и то же вещество $C_4H_2O_3$, извѣстное подъ названіемъ малеиноваго ангидрида и способное дѣйствительно, соединяясь съ водою, давать малеиновую кислоту [1]). Такое содержаніе даетъ возможность переходить отъ фумаровой кислоты къ кислотѣ малеиновой и, наоборотъ, малеиновая кислота, при продолжительномъ плавленіи или кипяченіи съ слабой азотной кислотой, даетъ кислоту фумаровую. — Подвергнутыя, въ видѣ солей, электролизу, фумаровая и малеиновая кислоты даютъ ацетиленъ (ср. § 110), т. е. освобождаютъ находящуюся въ нихъ углеводородную группу. — Третьимъ изомеромъ съ формулой $C_4H_4O_4$ будетъ повидимому, кислота изомалеиновая, полученная изъ кислоты изомалевой (см. § 191), изомерной съ яблочной кислотою (Kämmerer).

Изъ числа кислотъ $C_5H_6O_4$, итаконовая и цитраконовая происходятъ при нагрѣваніи кислоты (непредѣльной трехатомной и трехосновной) аконитовой, или кислоты предѣльной четырехатомной трехосновной лимонной, которая, теряя воду, даетъ аконитовую кислоту:



Лимонная кислота. — Аконитовая кислота.

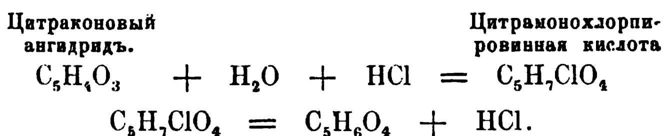
$$C_6H_8O_7 - H_2O = C_6H_6O_6$$

$$C_6H_6O_6 - CO_2 = C_5H_6O_4$$

Отсюда видно, что происхожденіе аконитовой кислоты изъ лимонной соотвѣтствуетъ образованію кислотъ фумаровой и малеиновой изъ кислоты яблочной, а превращеніе аконитовой кислоты въ

[1]) Летучесть малеиноваго ангидрида и его образованіе изъ фумаровой кислоты объясняетъ, почему малеиновая кислота, образующаяся при сухой перегонкѣ яблочной, находится въ дестиллятѣ.

итаконовую и цитраконовую аналогично происхожденію кислотъ одноосновныхъ изъ кислотъ двуатомныхъ двуосновныхъ (ср. § 185). — Мезаконовая кислота получается превращеніемъ цитраконовой, при кипяченіи съ слабой азотной, или при нагрѣваніи съ крѣпкой іодистоводородной кислотой. Въ особенности чисто идетъ это превращеніе само по себѣ, съ отдѣленіемъ HCl, если слегка нагрѣть цитрамонохлорпировинную кислоту, получаемую дѣйствіемъ крѣпкой соляной кислоты на цитраконовый ангидридъ (Swarts):

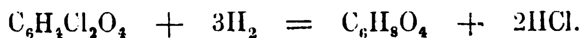


$$C_5H_4O_3 + H_2O + HCl = C_5H_7ClO_4$$

$$C_5H_7ClO_4 = C_5H_6O_4 + HCl.$$

Всѣ эти кислоты кристалличны; изъ нихъ, цитраконовая легко растворяется въ водѣ и плавится при 80°, итаконовая растворима нѣсколько труднѣе и плавится при 160°, мезаконовая кислота мало растворима въ холодной водѣ, плавится при 208°. Цитраконовая и итаконовая кислоты, отдѣляя при нагрѣваніи воду, даютъ одно и тоже тѣло — ангидридъ цитраконовый $C_5H_4O_3$, переходящій съ водою въ цитраконовую кислоту. Изъ итаконовой кислоты, такимъ образомъ, можетъ быть приготовлена цитраконовая, а эта послѣдняя превращается, продолжительнымъ нагрѣваніемъ, въ итаконовую кислоту. Мезаконовая кислота возгоняется при нагрѣваніи, не разлагаясь; ее можно превратить въ цитраконовую, вводя въ нѣкоторыя соединенія и снова выдѣляя изъ нихъ. — Всѣ эти кислоты, кромѣ способности присоединять водородъ, могутъ соединяться съ Cl_2, Br_2 (но не съ J_2), съ HCl, съ хлорноватистой кислотой $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$ и, также, съ другими различными паями и группами.

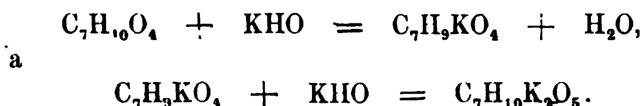
Ближайшимъ высшимъ гомологомъ кислоты итаконовой и ея изомеровъ будетъ, по эмпирической формулѣ, двуосновная кислота муконовая $C_6H_8O_4$ (Bode), полученная изъ особой, хлоръ содержащей, кислоты $C_6H_4Cl_2O_4$, которая приготовляется дѣйствіемъ воды на продуктъ, образующійся въ реакціи пятихлористаго фосфора со слизевою кислотою (см. § 198). — Муконовая кислота происходитъ при дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія, по слѣдующему уравненію:



$$C_6H_4Cl_2O_4 + 3H_2 = C_6H_8O_4 + 2HCl.$$

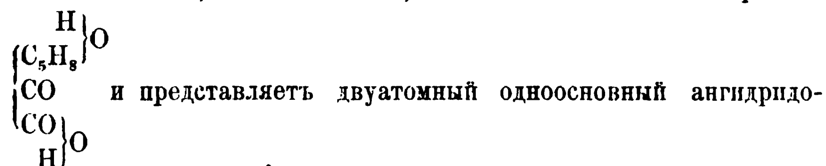
Она кристаллизуется въ бѣлыхъ длинныхъ призмахъ, легко растворяется въ горячей и трудно въ холодной водѣ. — Аналогія ея съ итаконовой кислотой не полна: муконовая кислота не присоединяетъ къ себѣ водорода и не переходитъ въ адипиновую кислоту, т. е. не претерпѣваетъ превращенія, аналогичнаго переходу итаконовой кислоты въ пировиннокаменную.

Гомологами описанныхъ кислотъ по составу, но, также, не аналогами по химическому содержанію, являются далѣе кислоты теребиновая $C_7H_{10}O_4$ и камфарная $C_{10}H_{16}O_4$. Первая изъ нихъ получается при окисленіи скипидара, а вторая — камфоры, азотной кислотою. Теребиновая кислота содержится какъ одноосновная, одноатомная: щелочи замѣщаютъ въ ней металломъ только одинъ пай водорода, но образующіяся соли могутъ еще соединяться съ частицей щелочи, напримѣръ:



$$C_7H_{10}O_4 + KHO = C_7H_9KO_4 + H_2O,$$
а
$$C_7H_9KO_4 + KHO = C_7H_{10}K_2O_5.$$

Послѣднія соли принадлежатъ кислотѣ, которая называется діатеребиновой, и должна бы имѣть формулу $C_7H_{12}O_5$, т. е. относиться къ теребиновой также, какъ яблочная къ фумаровой и малеиновой. Діатеребиновая кислота, однако же, не существуетъ самостоятельно, и ея соли, при обработкѣ кислотами, выдѣляютъ теребиновую кислоту. Эта послѣдняя, судя по ея одноосновности, быть можетъ, имѣетъ химическое строеніе:

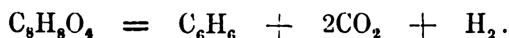


$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_5H_8 \end{matrix}\right\} O \\ CO \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$$

и представляетъ двуатомный одноосновный ангидридо-гидратъ — вещество, гдѣ есть окисленный уголь, не соединенный съ водянымъ остаткомъ. Теребиновая кислота — тѣло бѣлое, кристаллическое, распадающееся при нагрѣваніи на углекислоту и пиротеребиновую кислоту (см. § 172).—Камфарная кислота представляетъ также бѣлое, кристаллическое тѣло. Она дѣйствительно аналогична съ настоящими двуатомными двуосновными кислотами, и образуетъ среднія соли, заключающія два пая одноосновныхъ металловъ. При нагрѣваніи, камфарная кислота распадается на воду и ангидридъ. Для камфарной кислоты извѣстны четыре видоизмѣ-

ненія, совершенно параллельныя видоизмѣненіямъ виннокаменной кислоты (см. § 194). Они отличаются другъ отъ друга преимущественно отношеніемъ къ поляризованному лучу свѣта (см. § 101) и представляютъ, быть можетъ, случай физической изомеріи (см. § 47). Камфарная кислота, приготовленная изъ обыкновенной (лавровой) камфоры, вращающей плоскость поляризаціи вправо, вращаетъ ее также вправо, и отличается названіемъ правой; лѣвая камфарная кислота получается изъ лѣво-вращающей камфоры, находящейся въ ромашкѣ. Обѣ эти кислоты, при смѣшеніи въ равномъ количествѣ частицъ, даютъ паракамфарную кислоту, не дѣйствующую на поляризованный лучъ, а при разложеніи эфира паракамфарной кислоты ѣдкимъ кали, получается видоизмѣненіе, также не дѣйствующее на поляризованный лучъ, но отличное отъ кислоты паракамфарной.

Кислоты двуатомныя двуосновныя высшей непредѣльности *).
188. Изъ кислотъ двуатомныхъ двуосновныхъ, стоящихъ еще далѣе отъ предѣла, извѣстны нѣкоторыя кислоты рядовъ $C_nH_{2n-8}O_4$ и $C_nH_{2n-10}O_4$. Послѣднія являются ароматическими кислотами, а первыя получаются присоединеніемъ водорода къ кислотамъ $C_nH_{2n-10}O_4$. Изъ кислотъ ряда $C_nH_{2n-8}O_4$, извѣстны пока два изомерныя видоизмѣненія состава $C_8H_8O_4$: гидрофталевая и гидротерефталевая кислоты. Обѣ кислоты представляютъ собою твердыя кристаллическія вещества. Онѣ происходятъ при дѣйствіи амальгамы натрія на кислоты $C_8H_6O_4$, первая—изъ фталевой (Graebe и Born), а вторая изъ терефталевой кислоты (Mohs). Въ обѣихъ этихъ кислотахъ присоединенный водородъ является довольно слабо связаннымъ; по крайней мѣрѣ, при всѣхъ превращеніяхъ гидрофталевой кислоты, онъ весьма легко отдѣляется съ образованіемъ такихъ бензольныхъ производныхъ, которыя могутъ также происходить и изъ фталевой кислоты. При нагрѣваніи съ натристою известью, напр., гидрофталевая кислота распадается по уравненію:



$$C_8H_8O_4 = C_6H_6 + 2CO_2 + H_2.$$

*) Единственной представительницей двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ ряда $C_nH_{2n-6}O_4$ является недавно открытая кислота изаконовая — $C_5H_4O_4$ (Swarts) (см. сноску къ § 244).

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

Изъ кислотъ ряда $C_nH_{2n-10}O_4$ лучше всего изслѣдованъ членъ $C_8H_6O_4$. Извѣстны три изомерныхъ видоизмѣненія такой формулы: фталевая (ализариновая), терефталевая и изофталевая кислоты. Первыя двѣ получаются продолжительнымъ окисляющимъ дѣйствіемъ азотной или хромовой кислотъ: первая — изъ нафталина и его производныхъ, вторая—изъ скипидара, различныхъ другихъ терпеновъ, а также и изъ нѣкоторыхъ ароматическихъ углеводородовъ, (ср. § 115b.). Послѣдняя получается также при окисленіи толуиловой кислоты и относится къ ней точно также, какъ обыкновенная янтарная кислота къ нормальной бутириновой кислотѣ (ср. § 175). Изофталевая кислота образуется при дѣйствіи хромокислаго кали и сѣрной кислоты на изоксилолъ C_8H_{10},— углеводородъ, изомерный съ ксилоломъ, получаемый сухой перегонкой мезитиленовой кислоты съ известью (Fittig). Всѣ три кислоты $C_8H_6O_4$ представляютъ собою твердыя кристаллическія вещества, трудно растворимыя въ холодной водѣ и довольно легко въ кипящей. Фталевая кислота кристаллизуется обыкновенно въ пластинкахъ и распадается, при нагрѣваніи, подобно предѣльнымъ кислотамъ, на воду и ангидридъ, который улетучивается безъ разложенія. При сухой перегонкѣ со щелочами, она разлагается на углекислоту и бензолъ:

$$C_8H_6O_4 \quad - \quad 2CO_2 \quad = \quad C_6H_6.$$

Терефталевая кислота, представляющая собою бѣлый кристаллическій порошокъ, при нагрѣваніи не даетъ ангидрида, но улетучивается безъ разложенія. При перегонкѣ съ баритомъ, она также распадается на бензолъ и углекислоту. Изофталевая кислота кристаллизуется въ длинныхъ тонкихъ иглахъ и также при нагрѣваніи возгоняется безъ разложенія.

Эти кислоты оказываютъ, повидимому, мало способности къ прямымъ соединеніямъ, не смотря на значительную непредѣльность ихъ эмпирической формулы. Словомъ, въ этомъ отношеніи онѣ могутъ быть сравнены съ другими ароматическими веществами: углеводородами, одноатомными кислотами и проч.

Гомологами этихъ трехъ кислотъ по эмпирическому составу являются кислоты $C_9H_8O_4$. Этой формулѣ отвѣчаютъ кислоты: инсолиновая, увитиновая, изувитиновая и кислота мезидиновая, которая образуется при осторожномъ окисленіи мезитиленовой кислоты (Fittig и Furtenbach). Остается еще не рѣшеннымъ,

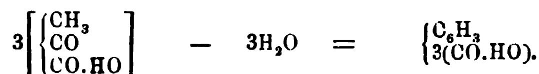
изомерны ли между собою всѣ эти кислоты, или нѣтъ. Инсолиновая кислота сходна съ терефталевой; она образуется при дѣйствіи хромовой кислоты на ксилиловую (Beilstein и Hirzel) и при нагрѣваніи возгоняется, не плавясь. Увитиновая кислота, также какъ и инсолиновая, представляетъ собою бѣлое кристаллическое вещество и происходитъ изъ пировиноградной *) кислоты при дѣйствіи барита (Finck). Изувитиновая кислота была получена при сплавленіи гуммигутовой смолы съ ѣдкимъ кали (Hlasiwetz и Barth).

Высшій по сложности гомологъ ряда представляетъ, быть можетъ, двуосновная кислота **гургуновая** $C_{22}H_{34}O_4$, найденная въ особомъ бальзамѣ (гургуновомъ, называемомъ также Woodoil), получаемомъ изъ растеній рода Dipterocarpus (Werner).

Наконецъ, **гвайякосмольная** кислота (Guajakharzsäure) $C_{20}H_{26}O_4$ (Hlasiwetz) можетъ считаться наиболѣе непредѣльной, двуатомной двуосновной кислотой. Она находится въ гвайяковой смолѣ и представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, довольно легкоплавкое и разлагающееся при нагрѣваніи.

---

*) **Увитиновая** кислота, по всей вѣроятности, тожественна съ **мезидиновой** $\begin{cases} C_6H_3(CH_3) \\ 2(CO.HO) \end{cases}$ (ср. добавленіе 2-е къ §§ 115a и 115b, стр. 166). Принимая во вниманіе строеніе мезидиновой кислоты, слѣдуетъ ожидать, что она дастъ толуолъ путемъ потери угольной кислоты, но до сихъ поръ такое образованіе толуола доказано только для увитиновой кислоты. Окисленіемъ увитиновая кислота, также какъ и мезидиновая, превращается въ тримезиновую (Baeyer). Если принять въ разсчетъ, что между ацетономъ $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$ и пировиноградной кислотой $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CO.HO \end{cases}$, существуетъ извѣстная аналогія (ср. § 244a), то естественной является возможность утроенія пировиноградной кислоты съ потерей элементовъ воды и образованіемъ бензольной группировки, подобно уплотненію ацетона при образованіи мезитилена; но трудно понять, какимъ образомъ, при этомъ, образуется мезидиновая кислота, а не тримезиновая. Въ самомъ дѣлѣ, изъ пировиноградной кислоты должна бы образоваться собственно тримезиновая кислота, если только на ряду съ утроеніемъ не происходитъ возстановленія:



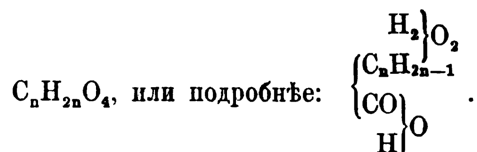
$$3\left[\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CO.HO \end{cases}\right] - 3H_2O = \begin{cases} C_6H_3 \\ 3(CO.HO). \end{cases}$$

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

c) Трехатомныя кислоты или тригидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1. Трехатомныя одноосновныя кислоты.

Трехатомныя одноосновныя предѣльныя кислоты. 189. Углеводородная группа здѣсь трехатомна, и слѣдовательно, въ предѣльныхъ кислотахъ, будетъ имѣть формулу $(C_nH_{2n-1})'''=(C_nH_{2n+2})-H_3$. Отсюда, общая формула трехатомныхъ одноосновныхъ кислотъ будетъ:



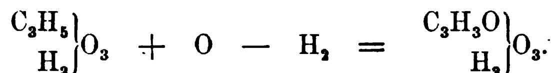
$$C_nH_{2n}O_4, \text{ или подробнѣе: } \left.\begin{matrix} H_2 \\ \left\{\begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ CO \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right. \begin{matrix} \}O_2 \\ \\ \}O \end{matrix}.$$

Два водяныхъ остатка въ этихъ кислотахъ обладаютъ алкогольнымъ—и одинъ водяной остатокъ кислотнымъ характеромъ. Руководясь соображеніями, изложенными выше по поводу двуатомныхъ одноосновныхъ и двуосновныхъ кислотъ (см. §§ 178 и 183), не трудно далѣе сдѣлать заключеніе о возможной изомеріи производныхъ кислотъ трехатомныхъ одноосновныхъ, и объ изомеріи ихъ самихъ. Подробное разсмотрѣніе этихъ случаевъ тѣмъ менѣе необходимо, что факты здѣсь далеко еще отстали отъ теоріи.

Что касается способовъ происхожденія этихъ кислотъ, то опять, на основаніи данныхъ, изложенныхъ выше (§ 179), можно съ большою вѣроятностью ожидать, что синтетическое образованіе ихъ достигнется превращеніемъ одноціанистыхъ производныхъ трехатомныхъ алкоголей $\left.\begin{matrix} (C_nH_{2n-1})CN \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$ и что, съ другой стороны, онѣ могутъ быть получены изъ двугалоидныхъ производныхъ кислотъ одноатомныхъ, напр. $\left\{\begin{matrix} C_nH_{2n-1}Br_2 \\ CO \\ H \end{matrix}\right. \begin{matrix} \\ \}O \end{matrix}$, и одногалоидныхъ производныхъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ, напр., $\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} C_nH_{2n-1}Br \\ CO \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix}$, посредствомъ замѣщенія галоида водянымъ остаткомъ. Кромѣ того, трехатомная одноосновная кислота, повиди-

мому, можетъ произойти дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода на кислоту двуатомную двуосновную съ тѣмъ же количествомъ угля. Этимъ способомъ получена, при обработкѣ амальгамой натрія эфира щавелевой кислоты, смѣшаннаго съ алкоголемъ, кислота гликолиновая $C_2H_4O_4$, относящаяся, по всей вѣроятности, къ описываемому ряду и представляющая бѣлое, не летучее, легко растворимое вещество, дающее соли, соотвѣтствующія общей формулѣ $C_2H_3MO_4$.

Наконецъ, окисленіе трехатомнаго алкоголя можетъ также дать начало трехатомной одноосновной кислотѣ. Такимъ образомъ, изъ пропилглицерина, дѣйствіемъ азотной кислоты, приготовлена глицериновая кислота $C_3H_6O_4$, единственный, достаточно изслѣдованный членъ описываемаго ряда (Соколовъ, Debus):



$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + O - H_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Глицериновая кислота представляетъ кислое, не летучее и не кристаллизующееся камедеобразное вещество. Ея соли имѣютъ формулу $C_3H_5MO_4$. Съ расплавленнымъ ѣдкимъ кали, она даетъ уксусную и муравейную кислоты (Atkinson), разлагаясь согласно уравненію:

$$C_3H_5KO_4 + HKO = C_2H_3KO_2 + CHKO_2 + H_2O\ ,$$

съ іодистоводородной кислотой, обмѣниваетъ два водяныхъ остатка на водородъ и іодъ, производя одно изъ видоизмѣненій іодопропіоновой кислоты (вѣроятно: $\left\{\begin{matrix}CH_2J\\CH_2[CO(HO)]\end{matrix}\right.$, Beilstein):

$$C_3H_6O_4 + 3HJ = C_3H_5JO_2 + 2H_2O + J_2,$$

а при нагрѣваніи можетъ переходить въ пировиноградную кислоту (Moldenhauer):

$$C_3H_6O_4 - H_2O = C_3H_4O_3.$$

Глицериновая кислота, при обработкѣ сначала пятихлористымъ фосфоромъ, а потомъ водою, даетъ, вмѣсто дихлоропропіоновой кислоты, образованіе которой можно было ожидать, — бета-монохлоропропіоновую кислоту $\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2\\CO(HO)\end{matrix}\right.$ (Wichelhaus).

Къ разсматриваемому ряду могутъ быть отнесены еще кислоты: діоксипальмитиновая $C_{16}H_{32}O_4$ (Schröder) и изодіоксистеариновая $C_{18}H_{36}O_4$ (Overbeck). Обѣ кислоты образуются присоединеніемъ воды, первая изъ оксигипогейной, а вторая изъ окси-олеиновой кислотъ, при кипяченіи ихъ со щелочами. Натура этихъ кислотъ еще мало изслѣдована, такъ что нельзя говорить съ положительностью объ ихъ атомности.

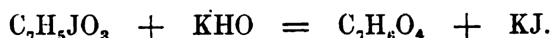
Кислоты трехатомныя одноосновныя непредѣльныя. 190. Кислоты $C_nH_{2n-4}O_4$, которыя по эмпирическому составу могутъ быть трехатомными одноосновными, также мало изслѣдованы, какъ и и только что описанныя. Сюда, быть можетъ, принадлежатъ пальмитоксиловая кислота $C_{16}H_{28}O_4$ (Schröder) и изомерныя между собою кислоты $C_{18}H_{32}O_4$ — стеароксиловая (Overbeck) и рициностеароксиловая (Ulrich). Первая образуется, вмѣстѣ съ пробковой кислотой и ея альдегидомъ (?), при окисленіи кислоты пальмитиновой, вторая происходитъ совершенно подобнымъ же образомъ изъ стеароловой (см. § 173), а третья получается при дѣйствіи воды и окиси серебра (см. § 181) изъ рициностеароловой кислоты. Изъ всѣхъ этихъ кислотъ, только рициностеароловая является дѣйствительно не насыщеннымъ веществомъ, такъ какъ только она одна способна соединяться съ бромомъ.

Лучше изслѣдованы нѣкоторыя изомерныя видоизмѣненія кислотъ, отвѣчающихъ формулѣ $C_7H_6O_4$ и которыя должно считать ароматическими трехатомными одноосновными кислотами. Формула эта принадлежитъ кислотамъ: оксисалициловой, карбогидрохиноновой, протокатехиновой и гипогалловой. Впрочемъ, весьма вѣроятно, что, по крайней мѣрѣ двѣ изъ нихъ, протокатехиновая и карбогидрохиноновая кислоты, представляютъ одно и то же вещество (Barth). Карбогидрохиноновая кислота представляетъ собою вещество, которое получается при дѣйствіи брома (Hesse), а также и расплавленнаго ѣдкаго кали (Graebe) на хинную кислоту (см. § 196). Хинная кислота, при этомъ, теряетъ водородъ и воду:

$$C_7H_{12}O_6 = C_7H_6O_4 + 2H + 2H_2O.$$

Именемъ протокатехиновой кислоты называютъ вещество, получаемое дѣйствіемъ расплавленнаго ѣдкаго кали на пипериновую (см. ниже) (Strecker), феруловую и кофейную кислоты (см. ниже) или на ейгенолъ (Hlasiwetz и Barth), а также

и на различныя другія смолы. Болѣе чистой реакціей получается протокатехиновая кислота, когда дѣйствуютъ ѣдкимъ кали на одноіодопараоксибензойную кислоту (Barth) (образующуюся при дѣйствіи іода и іодной кислоты на параоксибензойную) (Barth):



$$C_7H_5JO_3 + KHO = C_7H_6O_4 + KJ.$$

На основаніи этого протокатехиновую кислоту (карбогидрохиноновую) можно называть діоксидрациловой (парадіоксибензойной) кислотой.

Оксисалициловая образуется реакціей ѣдкаго кали съ одноіодосалициловой кислотой $C_7H_5JO_3$ (Lautemann), а гипогалловая — дѣйствіемъ іодоводородной или хлороводородной кислоты на такъ называемую кислоту гемипиновую — продуктъ превращенія наркотина, находящагося въ опіумѣ. Гемипиновая кислота $C_{10}H_{10}O_6$ подвергается, при этомъ, слѣдующей реакціи (Matthiessen и Foster):

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2HJ = C_7H_6O_4 + 2CH_3J + CO_2.$$

Всѣ эти кислоты представляютъ кристаллическія, бѣлыя тѣла, легко растворимыя въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ. Всѣ онѣ, при сильномъ нагрѣваніи, даютъ углекислоту и оксифенолъ (пирокатехинъ), или его изомеръ гидрохинонъ (см. § 147), или оба изомера вмѣстѣ:

$$C_7H_6O_4 - CO_2 = C_6H_6O_2.$$

Карбогидрохиноновая кислота окрашиваетъ растворъ треххлористаго желѣза въ зеленый, — а оксисалициловая — въ синій цвѣтъ. Реакція эта напоминаетъ отношеніе салициловой кислоты и, аналогичныхъ съ нею, ея гомологовъ.

Высшими гомологами того же ряда могутъ считаться изомерныя между собою одноосновныя и, вѣроятно, трехатомныя кислоты $C_9H_{10}O_4$: фенилдіоксипропіоновая (фенилглицериновая), умбелловая и гидрокофейная [1]. Первая изъ нихъ маслообразна и образуется при разложеніи помощью азотнокислаго серебра фенилмонобромомолочнокислаго аммонія (Glaser); вторая

---

[1]) По основности и эмпирической формулѣ сюда же можетъ относиться странная и еще мало изслѣдованная дегидрацетовая кислота $C_8H_8O_4$. Она кристаллична и образуется при дѣйствіи натрія на ацетоуксусный эфиръ (Geuther).

происходитъ при дѣйствіи амальгамы натрія на умбеллиферонъ (Hlasiwetz и Grabowsky), а третья — при дѣйствіи того же реагента на кофейную кислоту (Hlasiwetz).

Къ числу кислотъ трехатомныхъ одноосновныхъ высшей непредѣльности принадлежитъ, вѣроятно, кислота кофейная $C_9H_8O_4$, а также кислоты, не полученныя еще въ свободномъ состояніи, но мэтильныя производныя которыхъ (т. е. кислоты, въ которыхъ мэтилъ замѣняетъ водородъ алкогольнаго водянаго остатка) извѣстны подъ названіемъ феруловой $C_{10}H_{10}O_4$. и ейгетиновой $C_{11}H_{12}O_4$ кислотъ. — Кофейная кислота получается при дѣйствіи кипящаго раствора ѣдкаго кали на дубильное вещество кофейныхъ зеренъ, на такъ называемую кофейнодубильную кислоту (Hlasiwetz). Кофейная кислота представляетъ собою кристаллическое вещество и, кажется, стоитъ въ такомъ же отношеніи къ протокатехиновой кислотѣ, какъ коричная къ бензойной, кумаровая къ салициловой, или паракумаровая къ параоксибензойной кислотѣ. Въ самомъ дѣлѣ, кофейная кислота, при сплавленіи съ ѣдкимъ кали, даетъ уксусную и прото-катехиновую кислоты:

$$C_9H_8O_4 + 2KHO = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_4 + H_2.$$

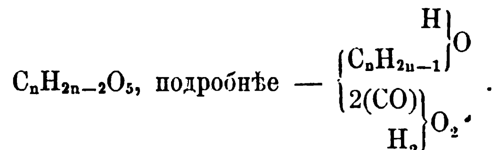
Феруловая кислота получается изъ смолы ассафетиды, въ которой она, повидимому, находится въ свободномъ состояніи (Hlasiwetz и Barth); она кристаллична. Если бы удалось находящійся въ ней мэтилъ замѣстить водородомъ, то должно было бы образоваться вещество, изомерное или тожественное съ кофейной кислотой. Ейгетиновая кислота, которая тоже кристаллична, получена присоединеніемъ углекислоты къ ейгенолу (ейгеновой кислотѣ, см. § 147, Scheuch), подъ вліяніемъ натрія, также какъ салициловая кислота получается изъ фенола.

Наконецъ, къ этой же группѣ, но къ ряду еще менѣе насыщенныхъ кислотъ, вѣроятно, принадлежатъ кислоты пипериновая $C_{12}H_{10}O_4$ и гидропипериновая $C_{12}H_{12}O_4$. Пипериновая кислота одноосновна и получается дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали на пиперинъ — особое, сложное, содержащее азотъ вещество, находящееся въ зернахъ перца, а гидропипериновая происходитъ присоединеніемъ выдѣляющагося водорода къ пипериновой кислотѣ (Strecker).

Сюда ли относится одноосновная вератровая кислота $C_9H_{10}O_4$, найденная въ сѣменахъ особой породы чемерицы, — нельзя еще рѣшить.

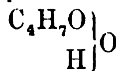
2. Кислоты трехатомныя двуосновныя.

Трехатомныя двуосновныя предѣльныя кислоты. 191. Общая формула этихъ предѣльныхъ кислотъ, очевидно, будетъ:

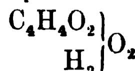


Отсюда видно, что къ кислотамъ двуатомнымъ двуосновнымъ ($C_nH_{2n-2}O_4$) онѣ будутъ относиться также, какъ кислоты двуатомныя одноосновныя относятся къ кислотамъ одноатомнымъ. Напримѣръ:

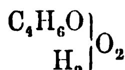
Бутириновая кислота.



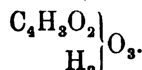
Янтарная кислота.



Оксибутириновая кислота.



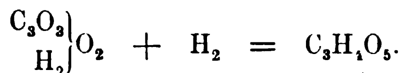
Яблочная (трехатомная двуосновная) кислота.



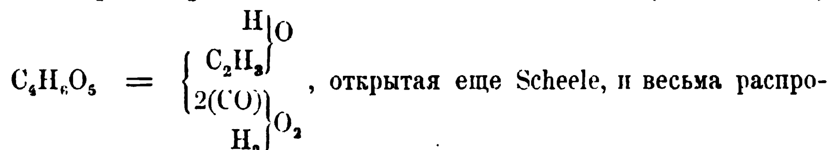
Факты, дѣйствительно, вполнѣ подтверждаютъ эту аналогію.

По эмпирической формулѣ и по основности, простѣйшимъ членомъ этого ряда является кислота тартроновая $C_3H_4O_5$, получаемая превращеніемъ, такъ называемой, нитровиннокаменной кислоты (Dessaignes), и обладающая способностью давать, при нагрѣваніи, полный ангидридъ кислоты гликоловой (гликолидъ) $C_2H_2O_2$:

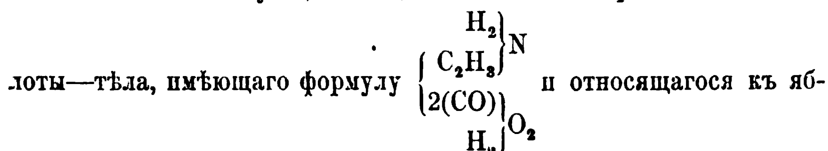
Тартроновая кислота получается также дѣйствіемъ амальгамы натрія на такъ называемую мезокзаловую кислоту $\left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Deichsel) — вещество кислое двуосновное, содержащее окисленнаго угля болѣе, чѣмъ водяныхъ остатковъ и, слѣдовательно, примыкающее къ ангидридо-гидратнымъ соединеніямъ:



Болѣе сложный и единственный хорошо изслѣдованный членъ этаго ряда представляетъ кислота яблочная (Ac. malicum)



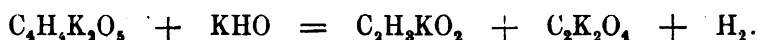
страненная въ царствѣ растительномъ—въ различныхъ плодахъ, изъ сока которыхъ (въ особенности изъ кислыхъ яблоковъ и рябины) легко добывается осажденіемъ, въ видѣ известковой или свинцовой соли. — Природная яблочная кислота вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, весьма легко растворима въ водѣ и алкоголѣ и кристаллизуется очень трудно. Видоизмѣненіе яблочной кислоты, не дѣйствующее на поляризованный лучъ, нѣсколько труднѣе растворимое и легче кристаллизующееся, получается изъ оптически не дѣйствующаго видоизмѣненія аспарагиновой кис-



лочной кислотѣ такъ, какъ аланинъ относится къ молочной (см. § 179) — дѣйствіемъ кислоты азотистой. То же самое, или изомерное съ этимъ, видоизмѣненіе яблочной кислоты, также не дѣйствующее на поляризованный лучъ, образуется изъ однобромоянтарной кислоты $C_4H_5BrO_4$, при обработкѣ ея раствора окисью серебра (Kekulé). Это послѣднее превращеніе даетъ возможность приготовить яблочную кислоту синтетически, изъ элементовъ (начиная съ полученія этилена и ціана, изъ которыхъ можно образовать янтарную кислоту). Наконецъ, особый изомеръ яблочной кислоты—изомалевая кислота найдена случайно въ жидкости, употреблявшейся для фотографическихъ работъ (Kämmerer).

Яблочная кислота, какъ двуосновная, съ одной стороны, даетъ, подобно янтарной и ея гомологамъ, кислыя и среднія соли и сложные эфиры, съ другой, — будучи трехатомной, она производитъ — замѣщеніемъ, въ одномъ случаѣ, водорода алкогольнаго, въ другомъ—,водорода кислотнаго — ряды изомерныхъ производныхъ, подобно двуатомнымъ одноосновнымъ кислотамъ. — Замѣщеніемъ водянаго (алкогольнаго) остатка водородомъ, она можетъ производить янтарную кислоту, а окисленіемъ — кислоту малоновую или, въ другихъ случаяхъ, альдегидъ уксусный и

уксусную кислоту. При дѣйствіи избытка ѣдкаго кали, яблочная кислота разлагается на уксусную и щавелевую, при чемъ выдѣляется свободный водородъ:

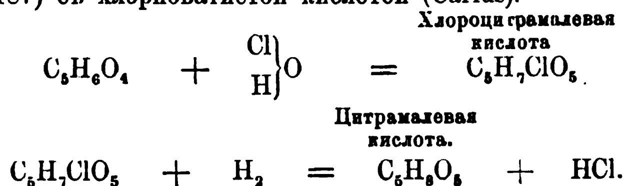


$$C_4H_4K_2O_5 + KHO = C_2H_3KO_2 + C_2K_2O_4 + H_2.$$

При нагрѣваніи, она, подобно двуатомнымъ кислотамъ, выдѣляетъ воду и переходитъ въ фумаровую кислоту (см. § 187). Эта послѣдняя относится, слѣдовательно, къ яблочной, по эмпирической формулѣ, какъ ангидридъ, но, на самомъ дѣлѣ, случай ея образованія значительно отличается отъ образованія ангидридовъ изъ двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ. Ангидриды эти, какъ видно, не содержатъ водяныхъ остатковъ, а въ фумаровой (и малеиновой) кислотѣ сохраняются два водяныхъ остатка кислотныхъ, бывшихъ въ кислотѣ яблочной, и слѣдовательно вода, выдѣляющаяся при нагрѣваніи этой послѣдней, происходитъ на счетъ алкогольнаго водянаго остатка и пая водорода изъ группы углеводородной $(C_2H_3)'''$. — При дѣйствіи HBr на яблочную кислоту замѣщается въ ней бромомъ алкогольный водяной остатокъ (Kekulé); водородъ того же остатка можетъ замѣститься ацетиломъ (радикаломъ уксусной кислоты), при дѣйствіи хлорацетила (хлорангидрида уксусной кислоты, Wislicenus, ср. § 178) на яблочный этильный сложный эфиръ—тѣло, гдѣ водородъ обоихъ кислотныхъ водяныхъ остатковъ уже замѣщенъ этиломъ.

Что касается свойствъ изомерныхъ яблочныхъ кислотъ, то слѣдуетъ замѣтить, что изомалевая кислота (если только указанія Kämmerer'а справедливы) не возстановляется іодоводородомъ (при 150°).

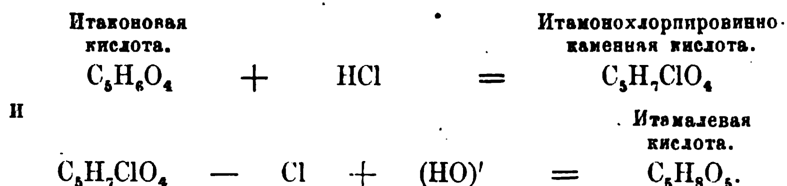
Съ формулой ближайшаго высшаго гомолога яблочной кислоты $C_5H_8O_5$ извѣстны три вещества, повидимому, изомерныя, а не тожественныя между собою, получившія названіе кислотъ цитрамалевой (Carius), итамалевой (Swarts), и оксипровиннокаменной (Simpson). Эти тѣла получены чистыми реакціями и послѣднее даже—синтезомъ. Цитрамалевая кислота приготовлена дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода на хлорцитрамалевую, образующуюся соединеніемъ цитраконовой кислоты (см. § 187) съ хлорноватистой кислотой (Carius):



$$C_5H_6O_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{Хлороцитрамалевая кислота}}{C_5H_7ClO_5}.$$

$$C_5H_7ClO_5 + H_2 = \underset{\text{Цитрамалевая кислота.}}{C_5H_8O_5} + HCl.$$

Цитрамалевая кислота не кристаллизуется, а представляетъ, расплывающуюся на воздухѣ, аморфную массу. — Кислота того же состава $C_5H_8O_5$, изомерная съ цитрамалевой и названная **итамалевой** (Swarts), образуется при кипяченіи съ порошковатымъ мѣломъ раствора хлорокислоты $C_5H_7ClO_4$, получаемой прямымъ присоединеніемъ HCl къ кислотѣ итаконовой (ср. § 244a):



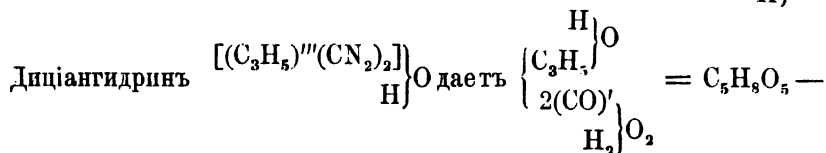
Итаконовая кислота.				Итамонохлорпировиннокаменная кислота.
$C_5H_6O_4$	$+$	HCl	$=$	$C_5H_7ClO_4$

и

						Итамалевая кислота.
$C_5H_7ClO_4$	$-$	Cl	$+$	$(HO)'$	$=$	$C_5H_8O_5$.

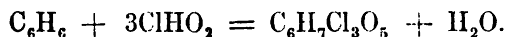
Итамалевая кислота расплывается на воздухѣ, но можетъ быть получена и въ кристаллическомъ состояніи. При сухой перегонкѣ, изъ нея образуются — итаконовая кислота и цитраконовый ангидридъ, подобно тому, какъ при тѣхъ же условіяхъ яблочная кислота даетъ фумаровую кислоту и малеиновый ангидридъ.

Оксипировиннокаменная кислота приготовлена дѣйствіемъ щелочи на диціангидринъ пропилглицерина, образованный двойнымъ разложеніемъ изъ дихлоргидрина $\left.\begin{matrix}[(C_3H_5)'''Cl_2]' \\ H\end{matrix}\right\}O$.



Диціангидринъ $\left.\begin{matrix}[(C_3H_5)'''(CN_2)_2]' \\ H\end{matrix}\right\}O$ даетъ $\left.\begin{matrix}H \\ C_3H_5\end{matrix}\right\}O \; \left\{\begin{matrix} \\ 2(CO)' \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2 = C_5H_8O_5$ — кислоту, способную кристаллизоваться.

Высшій гомологъ яблочной кислоты **феномалевая** кислота $C_6H_{10}O_5$ можетъ образоваться замѣщеніемъ хлора въ трихлорфеномалевой кислотѣ $C_6H_7Cl_3O_5$ водородомъ, а эта послѣдняя, какъ кажется, происходитъ изъ бензола при дѣйствіи на него хлористой кислоты (Carius):



$$C_6H_6 + 3ClHO_2 = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O.$$

Къ числу непредѣльныхъ трехатомныхъ двуосновныхъ кислотъ принадлежитъ, быть можетъ, кислота **коменовая** $C_6H_4O_5$, получаемая изъ трехосновной (и, вѣроятно, четырехатомной) **меконовой** кислоты $C_7H_4O_7$ (см. ниже), выдѣленіемъ CO_2 при нагрѣваніи. Коменовая кислота, если высказанное предположеніе вѣр-

но, имѣла бы раціональную формулу $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_4H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.$ и, по отстоянію своему отъ предѣла, отвѣчала бы углеводородамъ C_nH_{2n-4} т. е. представляла бы углеводородъ $C_4H_4 - H_3 + (HO)' + 2\left(\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$.— Коменовая кислота представляетъ кристаллическое тѣло, довольно трудно растворимое въ водѣ. Растворъ ея обладаетъ способностью производить съ солями окиси желѣза кровянокрасное окрашеніе. Галоиды легко замѣщаютъ въ ней водородъ, подобно тому, какъ это бываетъ съ различными ароматическими веществами. При нагрѣваніи, коменовая кислота распадается на углекислоту и кислоту пирокоменовую (см. § 187).

$$C_6H_4O_5 - CO_2 = C_5H_4O_3.$$

Надобно замѣтить, впрочемъ, что коменовую кислоту можно счесть также веществомъ, заключающимъ только два водяные остатка. Въ такомъ случаѣ, она бы явилась тѣломъ ангидридогидратнымъ и была бы менѣе удалена отъ предѣла. Въ этомъ предположеніи ея строеніе выразилось бы формулой $\left\{\begin{matrix}C_4H_2O\\\left.\begin{matrix}2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.$, и въ ней содержался бы окисленный уголь, не соединенный съ водянымъ остаткомъ.

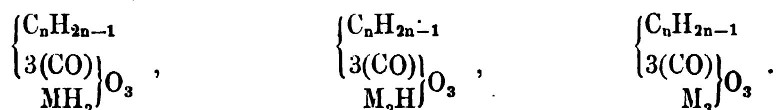
Изъ болѣе непредѣльныхъ кислотъ описываемой группы, нѣтъ ни одной, достаточно изслѣдованной, и только окситерефталевая кислота $C_8H_6O_5$ будетъ представителемъ трехатомныхъ двуосновныхъ ароматическихъ кислотъ. Что она относится къ терефталевой и толуиловой кислотамъ также, какъ яблочная къ янтарной и бутириновой — видно изъ способа ея образованія. Окситерефталевая кислота получена превращеніемъ терефталевой въ нитротерефталевую кислоту, потомъ въ амидотерефталевую и обработкой этой послѣдней азотистой кислотой (Hugo Müller), подобно тому, какъ оксибензойная получается изъ бензойной (см. § 182). — По эмпирической формулѣ, гомологичны съ окситерефталевой кислотой, тожественныя или изомерныя между собою, кристаллическія кислоты котарниновая и синапиновая $C_{11}H_{12}O_5$. Первая приготовлена (Matthiessen и Foster)

дѣйствіемъ азотной кислоты на алкалоидъ котарнинъ — продуктъ превращенія наркотина, присутствующаго въ опіумѣ, вторая — превращеніемъ азотистаго вещества синапина, находящагося въ сѣменахъ бѣлой горчицы.

Высшими по непредѣльности и сложности трехатомными двуосновными кислотами могли бы быть кислоты гидрабіэтиновая $C_{44}H_{68}O_5$ и абіэтиновая $C_{44}H_{64}O_5$ (Maly). Послѣдняя происходитъ дѣйствіемъ воды на смолу, вытекающую изъ хвойныхъ деревьевъ и представляющую абіэтиновый ангидридъ $C_{44}H_{62}O_4$. Если на абіэтиновую кислоту дѣйствуетъ амальгама натрія, то происходитъ гидрабіэтиновая кислота.

3. Кислоты трехатомныя трехосновныя.

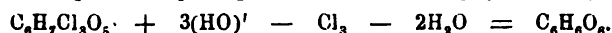
Трехатомныя трехосновныя предѣльныя и непредѣльныя кислоты. 192. Между кислотами трехатомными трехосновными съ достовѣрностью опредѣлены: одна предѣльная кислота карбаллиловая или трикарбаллиловая $C_6H_8O_6$ и двѣ соотвѣтствующія ей непредѣльныя, между собою изомерныя кислоты аконитовая и ацеконитовая $C_6H_6O_6$ [1]). Въ трехатомныхъ трехосновныхъ кислотахъ, углеводородная группа соединена съ тремя группами $(CO,HO)'$ и, слѣдовательно, въ первой изъ названныхъ кислотъ, эта углеводородная группа должна отвѣчать формулѣ C_nH_{2n-1} $(= C_nH_{(2n+2)-3})$, а въ послѣднихъ — формулѣ C_nH_{2n-3}. Такъ какъ здѣсь всѣ три водяныхъ остатка кислотны, то понятно, что для трехосновныхъ кислотъ является возможность трехъ продуктовъ замѣщенія воднаго водорода — существованія трехъ солей или сложныхъ эфировъ, напримѣръ:



$$\left\{\begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ 3(CO) \\ MH_2 \end{matrix}\right\}O_3, \qquad \left\{\begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ 3(CO) \\ M_2H \end{matrix}\right\}O_3, \qquad \left\{\begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ 3(CO) \\ M_3 \end{matrix}\right\}O_3.$$

Двѣ первыя соли будутъ кислыя, послѣдняя — средняя соль. Относительно возможныхъ случаевъ изомеріи теоретически прилагаются здѣсь разсужденія, подобныя изложеннымъ выше.

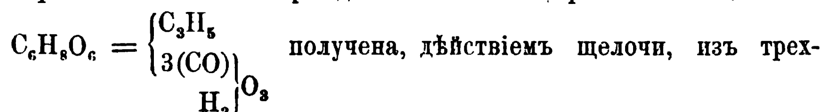
[1]) Третье вещество, обладающее тѣмъ же составомъ, есть кислота фенаконовая. По указаніямъ Carius'а, она трехосновна и можетъ образоваться при дѣйствіи барита на трихлорфеномалевую кислоту (см. § 191):



$$C_6H_7Cl_3O_5 + 3(HO)' - Cl_3 - 2H_2O = C_6H_6O_6.$$

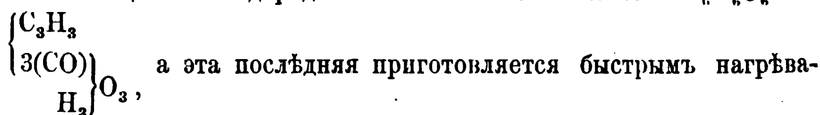
Она представляетъ собою вещество кристаллическое, довольно трудно растворимое въ водѣ (ср. кромѣ того сноску на стр. 259).

Способы образованія этихъ кислотъ аналогичны способамъ образованія кислотъ прежде описанныхъ: карбаллиловая кислота



$C_6H_8O_6 = \left\{\begin{matrix} C_3H_5 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ получена, дѣйствіемъ щелочи, изъ трех-

ціанистаго глицерила $C_3H_5(CN)_3$ (Simpson) и присоединеніемъ выдѣляющагося водорода къ аконитовой кислотѣ $C_6H_6O_6 =$



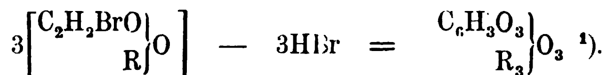
$\left\{\begin{matrix} C_3H_3 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, а эта послѣдняя приготовляется быстрымъ нагрѣва-

ніемъ четырехатомной трехосновной лимонной кислоты (см. § 195):

$$C_6H_8O_7 \;-\; H_2O \;=\; C_6H_6O_6\,,$$

т. е. превращеніемъ, соотвѣтствующимъ переходу кислоты яблочной въ фумаровую. Аконитовая кислота, называвшаяся также эквизетовой (хвощевой), встрѣчается, въ видѣ солей, въ природѣ, въ растеніяхъ Aconitum, Delphinium и въ хвощахъ.

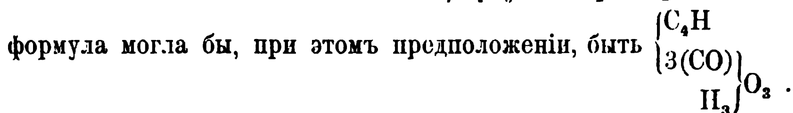
Изомерная съ аконитовой кислотой, кислота ацеконитовая происходитъ, въ видѣ эфира, замѣчательнымъ синтетическимъ способомъ, при дѣйствіи натрія на бромоуксусный сложный эфиръ (Baeyer):



$$3\left[\left.\begin{matrix} C_2H_2BrO \\ R \end{matrix}\right\}O\right] \;-\; 3HBr \;=\; \left.\begin{matrix} C_6H_3O_3 \\ R_3 \end{matrix}\right\}O_3 \text{ [1]}.$$

Кислоты карбаллиловая и аконитовая представляютъ бѣлыя кристаллическія вещества, растворимыя въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ. — О превращеніи аконитовой кислоты въ итаконовую и мезаконовую кислоты упомянуто было выше (см. § 187).

Къ числу трехатомныхъ непредѣльныхъ кислотъ, не далеко отстоящихъ отъ предѣла, принадлежитъ еще, вѣроятно, трехосновная кислота хелидоновая $C_7H_4O_6$, которой раціональная



формула могла бы, при этомъ предположеніи, быть $\left\{\begin{matrix} C_4H \\ 3(CO) \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$.

Частица ея явилась бы отстоящей отъ предѣла на столько же, какъ и углеводороды C_nH_{2n-4}. Кислота эта найдена въ растеніи

[1]) Вмѣстѣ съ ацеконитовой кислотой происходитъ, при этой реакціи, еще другая—близкая къ ней по составу, но еще не изслѣдованная—кислота цитрацетовая.

Chelidonium majus. Она кристаллизуется въ длинныхъ иголкахъ; при нагрѣваніи отдѣляетъ углекислоту, превращаясь, быть можетъ, въ двуосновную кислоту $C_6H_4O_4$.

Пока извѣстна единственная трехосновная кислота, отвѣчающая, по своей непредѣльности, ароматическому ряду, именно тримезиновая $C_9H_6O_6 = \begin{cases} C_6H_3 \\ 3(CO,HO) \end{cases}$, получающаяся при окисленіи мезитиленовой кислоты (помощью хромокислаго калія и сѣрной кислоты) (Fittig). Она представляетъ собою безцвѣтныя твердыя призмы, въ водѣ довольно растворима и можетъ возгоняться, не разлагаясь. Ея баритовая соль $(C_9H_3O_6)_2Ba''_3$ отличается своей трудной растворимостью.

d) Четырехатомныя кислоты или тетрагидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1. Четырехатомныя одноосновныя кислоты.

Четырехатомныя одноосновныя непредѣльныя кислоты. 193. Между предѣльными четырехатомными одноосновными кислотами пока извѣстна только одна эритроглюциновая $C_4H_8O_5$, образующаяся при окисленіи азотною кислотою четырехатомнаго алкоголя эритрита (Lamparter). Она представляетъ собою не кристаллизующееся вещество и еще мало изслѣдована.

Между непредѣльными четырехатомными одноосновными кислотами въ особенности лучше другихъ изслѣдована чернильно-орѣшковая или галловая кислота $C_7H_6O_5 = \left.\begin{matrix} H_3 \\ C_6H_2 \end{matrix}\right\} O_3 \; \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$. Тѣло это представляетъ салициловую или параоксибензойную кислоту, гдѣ два пая водорода замѣщены водяными остатками. Она, на самомъ дѣлѣ, можетъ быть получена и изъ двуіодосалициловой кислоты (Lautemann), а точно также и изъ однобромопротокатехиновой кислоты (Barth) (т. е. бромопарадіоксибензойной) обмѣномъ галоида на водяные остатки [1]). Галловая кислота значи-

[1]) Такой случай происхожденія одного и того же вещества, замѣщеніемъ водорода въ двухъ или нѣсколькихъ между собою изомерныхъ тѣлахъ, легко объяснимъ. Если представить себѣ различіе между салициловой, параокси-

тельно распространена въ растительномъ царствѣ, въ видѣ глюкозида (сложнаго эфира глюкозы), извѣстнаго подъ названіемъ дубильной кислоты или таннина, изъ котораго (употребляя, напр., чернильные орѣшки) она можетъ получаться броженіемъ, уничтожающимъ глюкозу, или также—подъ вліяніемъ различныхъ условій, вызывающихъ распаденіе таннина. Галловая кислота образуетъ бѣлые игольчатые кристаллы, растворимые легко въ кипящей, довольно трудно—въ холодной водѣ, легко—въ алкоголѣ. При осторожномъ нагрѣваніи, она распадается на углекислоту и пирогаллинъ (діоксифенолъ, см. § 149):

$$C_7H_6O_5 \;-\; CO_2 \;=\; C_6H_6O_3.$$

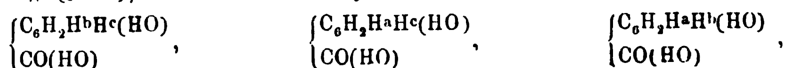
При дѣйствіи сѣрной кислоты, она можетъ терять воду, образуя особый ангидридъ или, быть можетъ, кислоту болѣе непредѣльную трехатомную,—такъ называемую руфигалловую $C_7H_4O_4$, имѣющую видъ краснаго кристаллическаго порошка. Съ солями окиси желѣза галловая кислота даетъ темносинее окрашиваніе. При дѣйствіи хлористаго ацетила, могутъ замѣщаться въ ней всѣ три пая алкогольнаго водорода,—реакція ясно указывающая ея четырехатомность.

Еще болѣе непредѣльной четырехатомной одноосновной кислотой могла бы быть кислота опіановая $C_{10}H_{10}O_5$—продуктъ окисленія наркотина.

2. Четырехатомныя двуосновныя кислоты.

Четырехатомныя двуосновныя кислоты. 194. Наиболѣе извѣстный представитель четырехатомныхъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ кислота виннокаменная, одна изъ самыхъ распространенныхъ въ растительномъ царствѣ, въ различныхъ плодахъ. По количеству угля, кислота эта соотвѣтствуетъ янтар-

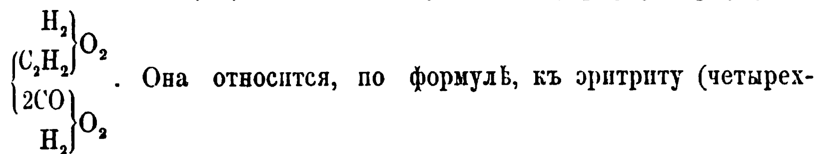
бензойной и оксибензойной кислотами такъ, какъ то уже было сдѣлано прежде (§ 182), т. е. помощью слѣдующихъ схематическихъ формулъ:



$$\begin{cases} C_6H_2H^bH^c(HO) \\ CO(HO) \end{cases}, \quad \begin{cases} C_6H_2H^aH^c(HO) \\ CO(HO) \end{cases}, \quad \begin{cases} C_6H_2H^aH^b(HO) \\ CO(HO) \end{cases},$$

то тотчасъ можно видѣть, что четырехатомная одноосновная кислота, происходящая отъ той или другой изъ этихъ кислотъ, будетъ всегда однимъ и тѣмъ же тѣломъ $\begin{cases} C_6H_2(HO)_3 \\ CO(HO) \end{cases}$. Поэтому кажется вѣроятнымъ, что галловая кислота можетъ также получиться и изъ оксибензойной.

ной и яблочной, и, слѣдовательно, имѣетъ формулу $C_4H_6O_6$ =



$$\left.\begin{matrix}H_2\\ \begin{cases}C_2H_2\\ 2CO\end{cases}\\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O_2\\ \\ O_2\end{matrix}$$

. Она относится, по формулѣ, къ эритриту (четырехатомному алкоголю) такъ, какъ щавелевая кислота къ этиленгликолу:

$$C_4H_{10}O_4 - H_4 + O_2 = C_4H_6O_6 .$$

Различныя химическія отношенія виннокаменной кислоты, вообще, слѣдуютъ тѣмъ же законамъ, какъ и описанныя выше для другихъ различныхъ кислотъ, но ея касаются, по преимуществу, наблюденія надъ изомерами, отличающимися другъ отъ друга содержаніемъ къ поляризованному лучу свѣта. Въ самомъ дѣлѣ, для виннокаменной кислоты, существуютъ различныя видоизмѣненія: правая (обыкновенная) виннокаменная кислота, въ особенности распространенная въ природѣ и вращающая плоскость поляризаціи вправо; лѣвая виннокаменная кислота, вращающая ее влѣво; недѣйствующая (собственно такъ называемая) виннокаменная кислота и діокси-янтарная кислота; обѣ послѣднія не имѣютъ вліянія на поляризованный лучъ и не способны быть разложенными на оптически дѣятельныя видоизмѣненія; виноградная или паравиннокаменная кислота, встрѣчающаяся въ нѣкоторыхъ сортахъ винограда, не дѣйствующая на поляризованный лучъ и представляющая особое соединеніе правой и лѣвой виннокаменныхъ кислотъ, изъ которыхъ она можетъ быть получена и на которыя способна разлагаться. Къ этимъ видоизмѣненіямъ примыкаютъ далѣе еще нѣкоторыя другія мало изслѣдованныя вещества: метавиннокаменная кислота, подобно правой виннокаменной кислотѣ, вращающая поляризованный лучъ вправо; мезовиннокаменная (Dessaignes), быть можетъ, тожественная (Pasteur) съ недѣйствующей виннокаменной кислотой; гликовиннокаменная*), приготовленная синтетически (Schöyen) изъ соединенія гліоксала (см. § 108) съ ціановодородомъ, подобно

---

*) Получающаяся при кипяченіи раствора гліоксала $\begin{cases}CHO\\ CHO\end{cases}$ и ціановодорода съ соляной кислотой четырехатомная двуосновная кислота, изомерная съ виннокаменной кислотой (гликовиннокаменная кислота, расплывающаяся, по описанію Schöyen'a), по свойствамъ очень похожа на виноградную и, подобно

тому, какъ обыкновенная молочная кислота получается изъ уксуснаго альдегида и ціановодорода (ср. § 179). Есть ли между этими кислотами вещества, тожественныя между собою—еще предстоитъ рѣшить [1]).

Правая виннокаменная кислота, издавна извѣстная, полученная впервые Scheele и наиболѣе изслѣдованная — добывается обыкновенно изъ виннаго камня (нечистаго кремортартара, кислой калійной соли), находящагося въ виноградномъ сокѣ. Она можетъ образоваться при окисленіи нѣкоторыхъ сахаристыхъ веществъ и тѣлъ къ нимъ близкихъ (глюкозъ, молочнаго сахара, сорбина, камеди) дѣйствіемъ азотной кислоты (Liebig). — Замѣчательно, что изъ декстроза происходитъ (если вѣрны наблюденія Hornemann'а) только правая виннокаменная кислота, изъ левюлоза—только виноградная (или, быть можетъ, недѣйствующая виннокаменная), а изъ другихъ веществъ — смѣсь обѣихъ кислотъ. Правая виннокаменная кислота представляетъ прозрачные кристаллы, одаренные правыми геміэдрическими плоскостями (срав. § 101), не содержащіе кристаллизаціонной воды, растворяющіеся въ полчасти по вѣсу воды и менѣе легко — въ алкоголѣ. При нагрѣваніи, плавится около 170° — 180°, потомъ переходитъ въ метавиннокаменную кислоту (см. выше), отличающуюся своей расплываемостью, бо́льшею растворимостью солей и ихъ кристаллической формой. — При дальнѣйшемъ или болѣе продолжительномъ нагрѣваніи виннокаменной кислоты, происходитъ постепенное выдѣленіе воды и образованіе болѣе или менѣе полныхъ

послѣдней, образуетъ кристаллы состава $C_4H_6O_6+H_2O$. Ея оптическая дѣятельность еще не изслѣдована. Повидимому, она тожественна съ извѣстной уже діокси-янтарной кислотой. Принявъ во вниманіе строеніе гліоксала, можно съ значительной долей вѣроятности утверждать, что формула строенія этой новой кислоты будетъ $\begin{cases} CO(HO) \\ CH(HO) \\ CH(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$ (Strecker).

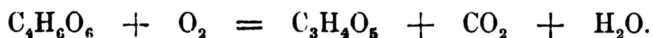
(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

[1]) Нѣкоторыя видоизмѣненія виннокаменной кислоты могутъ, дѣйствіемъ возвышенной температуры, частью переходить одно въ другое; при нагрѣваніи обыкновенной виннокаменной кислоты, образуется нѣкоторое количество недѣйствующей виннокаменной кислоты. Наоборотъ, изъ этой послѣдней, можетъ происходить, нагрѣваніемъ же, виноградная кислота (Dessaignes). Если наблюденія вѣрны, то это превращеніе представляетъ замѣчательный примѣръ возможности перехода отъ настоящаго оптически не дѣятельнаго тѣла къ тѣламъ, вращающимъ плоскость поляризаціи.

ангидридовъ, — кислыхъ, если въ нихъ еще сохраняются кислотные водяные остатки, или—не обладающихъ кислыми свойствами, когда этихъ остатковъ болѣе нѣтъ. При температурѣ еще болѣе возвышенной, начинается разложеніе съ образованіемъ пировиннокаменной и пировиноградной кислотъ (ср. § 186). — Расплавленное ѣдкое кали разлагаетъ ее, также какъ и яблочную кислоту (см. § 191), на кислоты уксусную и щавелевую, но отдѣленія водорода при этомъ не происходитъ:

$$C_4H_6O_6 = C_2H_4O_2 + C_2H_2O_4.$$

При окисленіи, изъ виннокаменной кислоты, могутъ происходить: углекислота, муравейная кислота или тартроновая кислота:



$$C_4H_6O_6 + O_2 = C_3H_4O_5 + CO_2 + H_2O.$$

При дѣйствіи іодоводорода на правую виннокаменную кислоту происходитъ, замѣщеніемъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ водородомъ, янтарная кислота; такому же замѣщенію подвергается одинъ изъ этихъ водяныхъ остатковъ, при дѣйствіи бромоводорода, между тѣмъ какъ вмѣсто другаго встаетъ бромъ и происходитъ монобромоянтарная кислота (Kekulé).

Со щелочами виннокаменная кислота даетъ соли кислыя и среднія. Нѣкоторыя изъ нихъ (рвотный камень—двойная соль виннокаменнокислаго калія и стибила $(Sb'''O)'$—) имѣютъ способность терять, при нагрѣваніи, воду, и опять переходить, при дѣйствіи воды, въ прежнее состояніе. Выдѣляющаяся вода образуется здѣсь, вѣроятно, на счетъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ. При дѣйствіи хлористаго ацетила, можетъ замѣщаться (ацетиломъ), въ виннокаменной кислотѣ, водородъ этихъ остатковъ (Wislicenus, см. § 178).

Лѣвая виннокаменная кислота, весьма сходная съ правой, отличается отъ нея присутствіемъ на кристаллахъ лѣвыхъ геміэдрическихъ плоскостей и, также, отношеніемъ, вообще, къ тѣламъ оптически-дѣятельнымъ (ср. § 101). Съ оптически-дѣятельнымъ алкалоидомъ цинхонициномъ, лѣвая кислота даетъ соль труднѣе растворимую, чѣмъ правая, а изъ солей, образуемыхъ съ подобнымъ же алкалоидомъ хинициномъ, напротивъ, соль праваго видоизмѣненія труднѣе растворима, чѣмъ соль лѣваго. Кромѣ того, лѣвая кислота измѣняется труднѣе правой, если она находится въ жидкости, гдѣ происходитъ развитіе низшихъ растеній (броженіе, см. §§ 101 и 155). — Эти отношенія (Pasteur) даютъ возможность разлагать виноградную кислоту и получать лѣ-

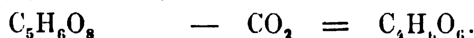
вую виннокаменную, уничтожая правую броженіемъ, или насыщая виноградную кислоту цинхонициномъ или хинициномъ, при чемъ происходитъ смѣсь солей обоихъ видоизмѣненій. Также удается отдѣлить оба видоизмѣненія одно отъ другаго, приготовляя, изъ виноградной кислоты, двойную натріево-аммонійную соль. Если въ такой растворъ опустить кристаллъ соотвѣтствующей соли правой виннокаменной кислоты, то кристаллизуется только соль правой кислоты, и обратно, прибавляя немного подобной же соли лѣвой кислоты, удается вызвать кристаллизацію только этой послѣдней (Gernez). Также механически можно отдѣлить кристаллы съ правыми геміэдрическими плоскостями (соль правой виннокаменной кислоты) отъ кристалловъ съ лѣвыми геміэдрическими плоскостями (отъ соли лѣвой виннокаменной кислоты).

Недѣйствующая виннокаменная кислота получается, въ видѣ соли, при продолжительномъ нагрѣваніи (праваго или лѣваго) виннокаменнокислаго цинхонина. Не дѣйствующее же, тожественное или изомерное съ ней видоизмѣненіе (діокси-янтарная кислота) и, также, не разлагаемое на правую и лѣвую кислоты (Kekulé) — приготовлено кипяченіемъ раствора двубромоянтарнокислаго серебра:

$$C_4H_2Br_2Ag_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + 2AgBr,$$

или кипяченіемъ двубромоянтарнокислаго кальція съ избыткомъ известковой воды (Perkin и Duppa, Kekulé). Діокси-янтарная кислота даетъ, подобно виноградной кислотѣ, кристаллы, содержащіе кристаллизаціонную воду и вывѣтривающіеся на воздухѣ, но нѣкоторыя ея соли отличаются нѣсколько отъ соотвѣтствующихъ солей кислоты виноградной (Kekulé). Наконецъ, не дѣйствующее видоизмѣненіе или, быть можетъ, настоящая виноградная кислота происходитъ распаденіемъ, при нагрѣваніи съ водою, кислоты шести-атомной трехосновной дезокзаловой, подобно тому, какъ изъ янтарной кислоты происходитъ пропіоновая:

Дезокзаловая кислота.

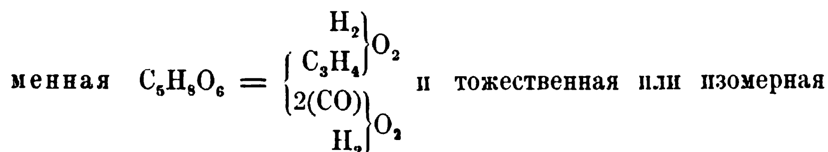


$$C_5H_6O_8 - CO_2 = C_4H_6O_6.$$

Виноградная кислота, обыкновенно содержащаяся, въ маломъ количествѣ, въ винномъ камнѣ, представляетъ, повидимому, соединеніе частицы правой и частицы лѣвой виннокаменныхъ кислотъ, аналогичное кислотѣ бутирино-уксусной и т. п. Она можетъ быть приготовлена смѣшеніемъ растворовъ равныхъ ко-

личествъ правой и лѣвой кислотъ (Pasteur). При этомъ выдѣляется теплота и, вслѣдъ за тѣмъ, изъ жидкости выкристаллизовывается кислота виноградная, которая труднѣе растворима, чѣмъ виннокаменныя кислоты. Виноградная кислота образуется еще окисленіемъ дульцита; она же, или, быть можетъ, особое не дѣйствующее видоизмѣненіе, происходитъ и при окисленіи нѣкоторыхъ другихъ сахаристыхъ веществъ—маннита (Carlet), сорбина (Dessaignes) и проч., а также—при окисленіи слизевой кислоты.— Виноградная кислота представляетъ безцвѣтные кристаллы $C_4H_6O_6 + H_2O$, не имѣющіе геміэдрическихъ плоскостей, вывѣтривающіеся на воздухѣ и, при нагрѣваніи до 100°, теряющіе всю кристаллизаціонную воду.—Она требуетъ для растворенія около 6 ч. воды. Возвышенная температура измѣняетъ виноградную кислоту также, какъ и виннокаменную. Между солями виноградной кислоты, известковая — отличается нерастворимостью; подобно щавелевой кислотѣ, виноградная даетъ осадокъ въ растворѣ гипса.

Съ виннокаменной кислотой гомологичны: гомовиннока-



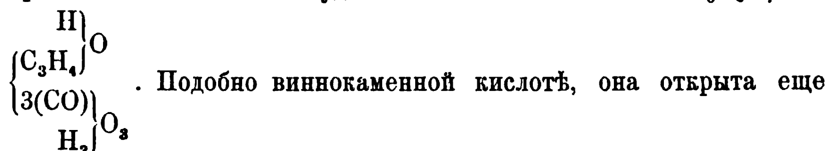
менная $C_5H_8O_6 = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_3H_4 \end{matrix}\right\} O_2 \\ \left.\begin{matrix} 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right.$ и тожественная или изомерная

съ ней, такъ называемая, гликоло-яблочная кислота. Вещество, получившее послѣднее названіе, приготовлено дѣйствіемъ амальгамы натрія на этильный эфиръ щавелевой кислоты $C_2(C_2H_5)_2O_4$ (Löwig), а тѣло, названное гомовиннокаменной кислотой (Kekulé), получено замѣщеніемъ брома водяными остатками въ двубромопировиннокаменной кислотѣ $C_5H_6Br_2O_4$, которая, въ свой чередъ, образуется присоединеніемъ Br_2 къ кислотѣ итаконовой (см. § 187). Реакція эта, очевидно, аналогична превращенію двубромоянтарной кислоты въ одно изъ не дѣйствующихъ видоизмѣненій виннокаменной кислоты. Гомовиннокаменная кислота весьма легко растворима въ водѣ и трудно кристаллизуется.—Къ этой же группѣ кислотъ, вѣроятно, примыкаютъ кислоты цитравинная (Carius) и итавинная (Wilm), получаемыя, какъ кажется, при замѣщеніи хлора водянымъ остаткомъ въ особыхъ кислотахъ $C_5H_7ClO_5$, образующихся присоединеніемъ къ кислотамъ цитраконовой и итаконовой хлорноватистой кислоты.

Что касается непредѣльныхъ четырехатомныхъ двуосновныхъ кислотъ, то изъ нихъ съ достовѣрностью не извѣстно ни одной.

3. Четырехатомныя трехосновныя кислоты.

Четырехатомныя трехосновныя предѣльныя и непредѣльныя кислоты. 195. Представителемъ четырехатомныхъ трехосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ кислота лимонная $C_6H_8O_7$ =



$$\left.\begin{matrix} H \\ C_3H_4 \end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix} 3(CO) \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_3$$

. Подобно виннокаменной кислотѣ, она открыта еще Scheele, и также весьма распространена въ различныхъ растеніяхъ—въ плодахъ, а иногда въ стебляхъ или корняхъ. Лимонная кислота (Ac. citricum), какъ показываетъ названіе, находится и въ лимонахъ и добывается преимущественно изъ ихъ сока. Химическими превращеніями, она до сихъ поръ не получена, но естественно полагать, что если одинъ пай водорода въ карбаллиловой кислотѣ (см. § 192) замѣстить водянымъ остаткомъ, то получится лимонная кислота или ея изомеръ, подобно тому, какъ изъ янтарной кислоты происходитъ яблочная.

Лимонная кислота представляетъ безцвѣтные кристаллы, содержащіе воду и весьма легко растворимые въ водѣ. — При нагрѣваніи она плавится, и потомъ, выдѣляя воду, даетъ аконитовую кислоту (см. § 192), а при болѣе продолжительномъ нагрѣваніи, теряя углекислоту, производитъ кислоты цитраконовую и итаконовую, или даже, при дальнѣйшемъ выдѣленіи воды, — ангидридъ цитраконовый. Превращеніе лимонной кислоты въ итаконовую происходитъ также при нагрѣваніи ея съ водою до 160° въ запаянныхъ трубкахъ (Марковниковъ и Пургольдъ):

$$C_6H_8O_7 - CO_2 - H_2O = C_5H_6O_4.$$

При дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали, она разлагается на щавелевую и уксусную кислоты:

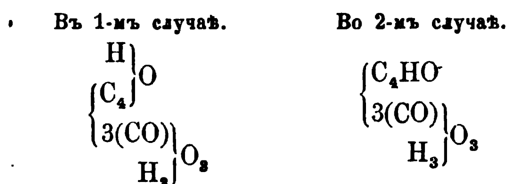
$$C_6H_8O_7 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_2H_4O_2.$$

Лимонная кислота легко подвергается окисленію, распадаясь при этомъ, и производя, смотря по условіямъ, или ацетонъ (см. § 168), или муравейную кислоту, или уксусную и щавелевую кислоты.— Что касается образованія лимоннокислыхъ солей и эфировъ, то здѣсь существуютъ три степени замѣщенія кислотнаго водорода.

а при дѣйствіи хлористаго ацетила можетъ быть замѣщенъ (ацетиломъ) и водородъ алкогольнаго водянаго остатка (Wislicenus).

Непредѣльною четырехатомною, трехосновною кислотою могла бы, повидимому, быть кислота **камфрезиновая** $C_{10}H_{14}O_7$ (Schwanert) — не кристаллическое вещество, полученное при дѣйствіи азотной кислоты изъ камфоры, различныхъ смолъ и летучихъ маслъ.

Еще болѣе непредѣльную четырехатомную кислоту представляетъ, быть можетъ, трехосновная **меконовая** кислота $C_7H_4O_7$. Впрочемъ, легко быть можетъ, что вещество это окажется ангидридо-гидратомъ — тѣломъ, содержащимъ окисленный уголь, не соединенный съ водянымъ остаткомъ. Раціональная формула меконовой кислоты была бы:



Непосредственное выдѣленіе изъ меконовой кислоты, при нагрѣваніи, углекислоты, а не воды (какъ бываетъ у большинства кислотъ, содержащихъ алкогольный водородъ), говоритъ, кажется, въ пользу втораго предположенія. Меконовая кислота находится въ опіумѣ, изъ котораго и добывается. Она кристаллизуется съ тремя частицами кристаллизаціонной воды и теряетъ ее при нагрѣваніи до 100°, въ холодной водѣ растворяется трудно, легче — въ горячей. При нагрѣваніи, весьма легко разлагается на углекислоту и двуосновную коменовую кислоту (см. § 191):

$$C_7H_4O_7 \quad - \quad CO_2 \quad = \quad C_6H_4O_5.$$

Съ солями окиси желѣза, меконовая кислота, подобно происходящимъ отъ нея коменовой и пирокоменовой кислотамъ, даетъ красное окрашеніе.

Четырехатомныя четырехосновныя кислоты до сихъ поръ почти не извѣстны. Къ нимъ принадлежатъ, какъ кажется, двѣ кислоты: $\left\{\begin{matrix} C_6H_6 \\ 4\left(\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O\right) \end{matrix}\right.$ и $\left\{\begin{matrix} C_6H_2 \\ 4\left(\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O\right) \end{matrix}\right.$, которыя получаются изъ меллитовой кислоты (см. шести-основныя кислоты) (Baeyer).

е) Пяти-атомныя кислоты или пентагидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1. Пяти-атомныя одноосновныя кислоты.

Пяти-атомныя одноосновныя кислоты. 196. До сихъ поръ не извѣстно съ достовѣрностью ни одной предѣльной кислоты этого разряда, къ непредѣльнымъ же могла бы, повидимому, принадлежать кислота изодигликолэтиленовая $C_6H_{10}O_6$, полученная (Barth и Hlasiwetz), при обработкѣ окисью серебра или щелочами, продукта дѣйствія брома на молочный сахаръ. Изодигликолэтиленовая кислота представляетъ кристаллическую, не летучую, расплывающуюся массу, дѣйствуетъ на поляризованный лучъ и даетъ соли состава $C_6H_9M'O_6$. При дѣйствіи азотной кислоты, она превращается въ слизевую кислоту, а съ расплавленнымъ ѣдкимъ кали даетъ уксусную и щавелевую кислоты.

Къ описываемой группѣ принадлежитъ далѣе, вѣроятно, кислота хинная $C_7H_{12}O_6$, которой раціональная формула, въ этомъ предположеніи, была бы $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_4 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} O_4 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$. Кислота эта, дающая соли состава $C_7H_{11}M'O_6$, найдена (въ видѣ известковой соли) не только въ хинныхъ коркахъ, но также въ кофе и въ черникѣ (Vaccinium myrtillus). Судя по превращеніямъ, хинная кислота находится въ близкомъ отношеніи къ нѣкоторымъ ароматическимъ веществамъ, и, вѣроятно, въ ней находится бензольная группировка. Хинная кислота кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. По отношеніямъ своимъ къ нѣкоторымъ реагентамъ, хинная кислота значительно уклоняется отъ различныхъ другихъ многоатомныхъ кислотъ, описанныхъ выше. При нагрѣваніи она плавится, теряя воду, и застываетъ потомъ въ не кристаллическую прозрачную массу. Растворяясь въ водѣ, эта послѣдняя даетъ при кристаллизаціи вещество $C_7H_{10}O_5$ (хинидъ), которое можетъ быть разсматриваемо, какъ ангидридъ хинной кислоты. При болѣе сильномъ нагрѣваніи, хинная кислота разлагается, производя гидрохинонъ (ср. § 147), бензолъ, фенолъ, бензойную кислоту и газы. Перекись свинца, дѣйствуя на ея

растворъ, превращаетъ ее, съ отдѣленіемъ углекислоты, въ гидрохинонъ:

$$C_7H_{12}O_6 + O = C_6H_6O_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Съ перекисью марганца и сѣрной кислотой хинная кислота даетъ желтое, кристаллическое летучее тѣло — хинонъ $C_6H_4O_2$ и муравейную кислоту:

$$C_7H_{12}O_6 + O = C_6H_4O_2 + CH_2O_2 + 3H_2O.$$

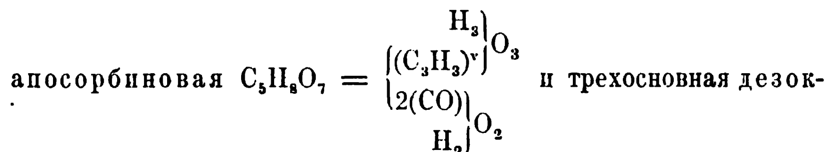
Іодоводородъ не замѣщаетъ въ хинной кислотѣ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ водородомъ, какъ это бываетъ обыкновенно въ многогидратныхъ веществахъ, а превращаетъ ее въ кислоту бензойную:

$$C_7H_{12}O_6 + 2HJ = C_7H_6O_2 + 4H_2O + J_2.$$

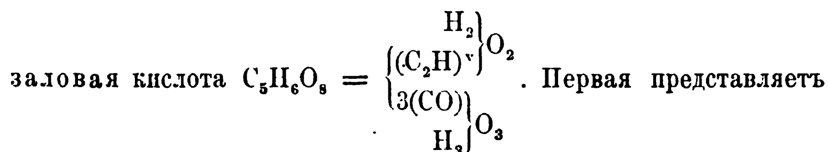
Съ пятихлористымъ фосфоромъ хинная кислота даетъ хлорангидридъ хлоробензойной кислоты $\begin{cases}C_6H_4Cl\\COCl\end{cases}$, и при сплавленіи съ ѣдкимъ кали превращается она въ карбогидрохиноновую (протокатехиновую) кислоту (Graebe, ср. § 190).

2. Пяти-атомныя многоосновныя кислоты.

Пяти-атомныя дву- и трех-основныя кислоты. 197. Пяти-атомныхъ четырехосновныхъ и пяти-атомныхъ пяти-основныхъ кислотъ еще не извѣстно, и представителями предѣльныхъ кислотъ этой атомности могутъ считаться только двуосновная кислота



апосорбиновая $C_5H_8O_7 = \left.\begin{matrix}H_3\\ \{(C_3H_3)^v\end{matrix}\right\}O_3 \atop \left.\begin{matrix}\{2(CO)\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ и трехосновная дезок-



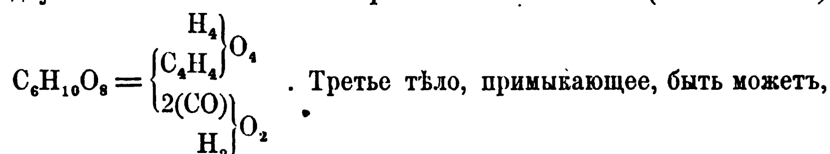
заловая кислота $C_5H_6O_8 = \left.\begin{matrix}H_2\\ \{(C_2H)^v\end{matrix}\right\}O_2 \atop \left.\begin{matrix}\{3(CO)\\ H_3\end{matrix}\right\}O_3$. Первая представляетъ

одинъ изъ продуктовъ окисленія сахаристаго вещества — сорбина азотною кислотою (Dessaignes), и представляетъ легко рас-

творимое кристаллическое вещество, вторая — образуется (въ видѣ сложныхъ эфировъ) реакціей, ходъ которой еще не достаточно выясненъ, а именно — при дѣйствіи амальгамы натрія на сложные эфиры щавелевой кислоты. Такъ какъ дезокзаловая кислота происходитъ при этомъ одинаково, какъ изъ этильнаго — (Löwig), такъ и изъ амильнаго щавелеваго эфира (Gerdemann), то очевидно, что алкогольный радикалъ не участвуетъ въ ея образованіи, и что она возникаетъ только на счетъ радикала щавелевой кислоты. — Дезокзаловая кислота представляетъ расплывающуюся на воздухѣ, кристаллическую массу; при нагрѣваніи, теряя углекислоту, она даетъ кислоту не дѣйствующую виннокаменную или виноградную (см. § 104).

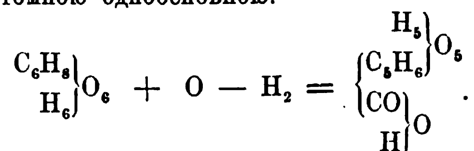
f) Шести-атомныя кислоты или гексагидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

Шести-атомныя кислоты. 198. Извѣстны только предѣльные представители этого отдѣла, а именно, изомерныя между собою, двуосновныя кислоты сахарная и слизевая (Ac. mucicum)



$$C_6H_{10}O_8 = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_4 \\ C_4H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \\ \left.\begin{matrix} 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right.$$

. Третье тѣло, примыкающее, быть можетъ, сюда же, будетъ кислота маннитовая $C_6H_{12}O_7$, которая, по своей эмпирической формулѣ, относится къ манниту также, какъ уксусная къ этильному алкоголю. Маннитовая кислота однако же, повидимому, двуосновна (Gorup-Besanez), между тѣмъ какъ, по способу происхожденія изъ маннита (окисленіемъ его раствора на воздухѣ, при помощи платиновой черни), она должна бы быть шести-атомною одноосновною:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_8 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 + O - H_2 = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_5 \\ C_5H_6 \end{matrix}\right\} O_5 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. .$$

Слизевая и сахарная кислоты, по составу своему, относятся къ манниту также, какъ, напр., янтарная кислота къ бутилен-гликолу:

Маннитъ.

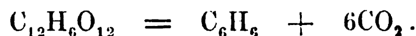
$$C_6H_{14}O_6 + O_2 - 2H_2 = C_6H_{10}O_8.$$

Обѣ эти кислоты, открытыя еще Scheele, получаются осторожнымъ окисленіемъ сахаристыхъ веществъ и нѣкоторыхъ тѣлъ, имъ сродныхъ, азотною кислотою. При этомъ, одни вещества (тростниковый или обыкновенный сахаръ, глюкозы, маннитъ) даютъ только сахарную кислоту, другія (молочный сахаръ, галактозъ, дульцитъ, аравійская камедь, трагантъ) — слизевую кислоту, — одну или вмѣстѣ съ сахарной кислотою. — По свойствамъ, обѣ кислоты значительно разнятся. Сахарная кислота представляетъ аморфное вещество, расплывающееся отъ влажности воздуха. Приготовленная изъ тростниковаго сахара, она вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Сахарная кислота весьма легко окисляется: съ перекисью марганца и сѣрной кислотой даетъ муравейную кислоту, съ азотной кислотой — правую виннокаменную (Liebig) и, наконецъ, — щавелевую. Щелочи разлагаютъ ее при нагрѣваніи на уксусную и щавелевую кислоты.—Слизевая кислота имѣетъ видъ бѣлаго кристаллическаго порошка; она почти не растворима въ холодной водѣ, и трудно растворима въ горячей. При окисленіи, даетъ, подобно сахарной, муравейную кислоту или виннокаменную (не дѣйствующее измѣненіе или, быть можетъ, виноградную) и щавелевую кислоты. При нагрѣваніи, слизевая кислота плавится и производитъ пирослизевую кислоту (см. § 181):

$$C_6H_{10}O_8 = C_5H_4O_3 + CO_2 + 3H_2O.$$

При продолжительномъ нагрѣваніи въ растворѣ, она можетъ переходить, если справедливо наблюденіе Malaguti, въ изомерное видоизмѣненіе—парaслизевую кислоту.—Іодоводородная кислота превращаетъ слизевую кислоту въ двуатомную двуосновную кислоту адипиновую (см. § 186) $C_6H_{10}O_4$ (Crum-Brown). Шести-атомность слизевой кислоты вполнѣ обнаруживается при дѣйствіи хлористаго ацетила на ея этильный сложный эфиръ $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$, въ которомъ четыре пая воднаго алкогольнаго водорода замѣщаются при этомъ ацетиломъ (Вериго).

По новѣйшимъ изслѣдованіямъ, единственными представителями шести-атомныхъ шести-основныхъ кислотъ, должны считаться меллитовая кислота $C_{12}H_6O_{12}=C_6(CO.HO)_6$ и происходящая изъ нея — кислота $C_{12}H_{12}O_{12} = C_6H_6(CO.HO)_6$ (Baeyer). Группировка C_6 въ меллитовой кислотѣ, по всей вѣроятности, та же самая, что и въ бензолѣ. Дѣйствительно, этотъ послѣдній углеводородъ образуется изъ меллитовой кислоты, если ее нагрѣвать съ известью:



$$C_{12}H_6O_{12} = C_6H_6 + 6CO_2.$$

Кромѣ того, отъ меллитовой кислоты можно постепенно переходить къ бензойной. Если ее обработывать амальгамой натрія, то при этомъ происходитъ шести-основная кислота $C_{12}H_{12}O_{12} = C_{12}H_6O_{12} + H_6$. Подъ вліяніемъ сѣрной кислоты эта послѣдняя, т. е. $C_{12}H_{12}O_{12}$ даетъ четырехатомную четырехосновную кислоту $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO,HO)_4$, которая далѣе, при дѣйствіи амальгамы натрія переходитъ въ четырехосновную кислоту $C_6H_6(CO,HO)_4$. Съ сѣрной кислотой эта кислота претерпѣваетъ подобное же превращеніе, какъ и кислота $C_{10}H_6O_8$, и если продолжать далѣе возстановленіе и обработку сѣрною кислотою, то можно, наконецъ, дойти и до бензойной кислоты.—Меллитовая кислота не была еще до сихъ поръ приготовлена искусственно. Ея аллюминіевая соль встрѣчается въ видѣ рѣдкаго минерала меллита (медовый камень). Меллитовая кислота представляетъ собою бѣлое кристаллическое вещество, легко растворимое въ водѣ.

Количество водяныхъ остатковъ, содержащихся въ извѣстныхъ до сихъ поръ кислотахъ, не идетъ далѣе шести, также, какъ и въ алкоголяхъ. Шести-атомность представляетъ, такимъ образомъ, въ настоящее время, высшую извѣстную границу атомности алкоголей, а также атомности и основности кислотъ.

Общія замѣчанія объ эмпирическомъ составѣ кислотъ. 199. Эмпирическія формулы кислотъ съ одинаковымъ содержаніемъ углерода и одинаковой предѣльности измѣняются, какъ можно видѣть изъ всего выше-изложеннаго, правильно (ср. § 74) съ измѣненіемъ атомности и основности. Оба эти измѣненія находятся въ опредѣленной связи между собою.

Увеличеніе атомности на единицу, безъ измѣненія основности, условливаетъ у кислотъ, какъ и у алкоголей, увеличеніе количества кислорода въ эмпирической формулѣ на одинъ пай, содержаніе же водорода при этомъ остается неизмѣннымъ. Такое отношеніе будетъ существовать, напр., между кислотами:

	пропіоновой	молочной	глицериновой
	$C_3H_6O_2$,	$C_3H_6O_3$,	$C_3H_6O_4$,
или	янтарной	яблочной	виннокаменной
	$C_4H_6O_4$,	$C_4H_6O_5$,	$C_4H_6O_6$.

Возвышеніе основности на единицу, безъ измѣненія атомности, сопутствуется, вообще, увеличеніемъ количества кислорода и

уменьшеніемъ количества водорода на два пая. Примѣромъ могутъ служить кислоты:

капроновая (одноосновная)	адипиновая (двуосновная)	карбаллиловая (трехосновная)
$C_6H_{12}O_2$,	$C_6H_{10}O_4$,	$C_6H_8O_6$.

При измѣненіи атомности и основности происходятъ, разумѣется, оба измѣненія эмпирическаго состава вмѣстѣ. Подобное же отношеніе также имѣетъ мѣсто и для кислотъ съ различнымъ содержаніемъ углерода.

Въ кислотахъ, содержащихъ углеводородную группу одного и того же эмпирическаго состава и обладающихъ одинаковою атомностью, возрастаютъ, по мѣрѣ увеличенія основности, количества угля и кислорода. Также возрастаютъ они, и притомъ, для кислорода, быстрѣе (на два пая), если количество угля въ группѣ углеводородной остается одно и то же, а основность кислоты увеличивается, т. е. водородъ углеводородной группы замѣняется группами $\left[\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\Big\} O\right]'$, между тѣмъ, какъ число алкогольныхъ водяныхъ остатковъ (если таковые есть въ частицѣ) не измѣняется. Содержаніе водорода въ кислотахъ остается при этомъ постоянно однимъ и тѣмъ же. Первое изъ этихъ отношеній существуетъ, напр., для кислотъ:

молочной		янтарной
$C_3H_6O_3$	и	$C_4H_6O_4$.

Второе отношеніе имѣетъ мѣсто для кислотъ:

бутириновой	пировиннокаменной	карбаллиловой
$C_4H_8O_2$,	$C_5H_8O_4$,	$C_6H_8O_6$,

или также для кислотъ:

оксимасляной	оксипировинной	лимонной.
$C_4H_8O_3$,	$C_5H_8O_5$,	$C_6H_8O_7$.

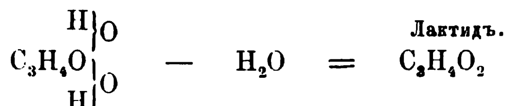
Словомъ, изъ предѣльныхъ кислотъ, по эмпирическимъ формуламъ ихъ, могутъ быть составляемы ряды, въ членахъ которыхъ извѣстныя элементарныя составныя части находятся въ одинаковомъ числѣ паевъ, между тѣмъ какъ число паевъ другихъ составныхъ частей измѣняется правильно, вмѣстѣ съ послѣдовательнымъ опредѣленнымъ измѣненіемъ въ химическихъ свойствахъ. Если же разсматривать вмѣстѣ съ тѣмъ и кислоты непредѣльныя,

то, кромѣ подобныхъ же отношеній, является еще возможность случаевъ метамеріи и полимеріи (см. §§ 42, 43 и 44).

Въ самомъ дѣлѣ, напр., кислоты малеиновая и фумаровая $C_4H_4O_4$ полимерны съ аконитовой $C_6H_6O_6$. — Полимерна со всѣми ими будетъ также (если существуетъ) кислота $C_2H_2O_2$, представляющая низшій гомологъ акриловой кислоты. — Метамерны могутъ быть нѣкоторыя непредѣльныя кислоты съ кислотами предѣльными; напр., трехатомная одноосновная (еще не открытая) кислота $C_3H_4O_4$, относящаяся къ глицериновой такъ, какъ акриловая относится къ пропіоновой, была бы метамерна съ малоновой кислотой и т. п.

Общія замѣчанія о превращеніяхъ одной кислоты въ другую.
200. Изъ частнаго описанія видно, что многія изъ многоатомныхъ многоосновныхъ кислотъ способны, при дѣйствіи возвышенной температуры или извѣстнаго реагента, или того и другаго вмѣстѣ, претерпѣвать распаденіе и производить новыя кислоты меньшей атомности или основности. Правильность такихъ превращеній совпадаетъ съ только что указанными правильностями состава. Такъ, вообще, при нагрѣваніи, изъ многоатомныхъ многоосновныхъ кислотъ выдѣляется или вода, или углекислота, часто сначала—первая, а потомъ и вторая. Если въ образованіи выдѣляющейся воды участвовали водяные остатки кислотные, то основность кислоты убываетъ, а если такихъ водяныхъ остатковъ болѣе не остается, то происходитъ не кислое тѣло той же предѣльности, какъ была сама кислота, т. е. полный ангидридъ кислоты:

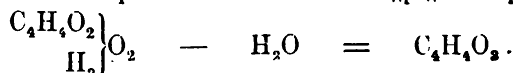
Кислота молочная.



Лактидъ.

$$\left.\begin{matrix}H\\C_3H_4O\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \;-\; H_2O \;=\; C_3H_4O_2$$

Кислота янтарная. Ангидридъ янтарный.



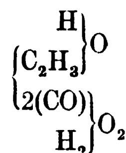
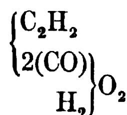
$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \;-\; H_2O \;=\; C_4H_4O_3.$$

Другой случай, наружно похожій на первый, но совершенно отличный отъ него по своему значенію, имѣетъ мѣсто, если выдѣленіе воды произошло на счетъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ и водорода углеводородной группы, [1]) между тѣмъ какъ

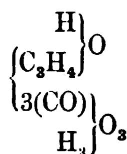
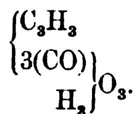
[1]) Такая способность углеводородной группы отдавать свой водородъ, безъ сомнѣнія, условливается ея строеніемъ. Можно думать, что это послѣд-

кислотные водяные остатки сохранились не тронутыми. Предѣльная кислота даетъ, такимъ образомъ, непредѣльную съ меньшею атомностью, но съ той же основностью, какъ была сама она. Напримѣръ:

Яблочная кислота. — Фумаровая и малеиновая кислоты.

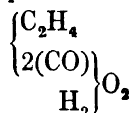
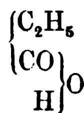

— H_2O =


Лимонная кислота. — Аконитовая кислота.


— H_2O =


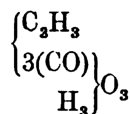
Выдѣленіе углекислоты происходитъ всегда на счетъ окисленнаго углерода. Условливая убыль группъ $\left(\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\Big\}O\right)'$, оно ведетъ къ уменьшенію основности, пропорціонально количеству выдѣлившейся углекислоты. Водородъ группъ $\left(\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\Big\}O\right)'$ присоединяется здѣсь къ углеводородной группѣ, насыщая сродство, которое связывало $\left(\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\Big\}O\right)'$. Предѣльность кислоты при этомъ не измѣняется. Такому превращенію помогаютъ, не рѣдко, щелочи. Напримѣръ:

Янтарная кислота. — Пропіоновая кислота.


— CO_2 =


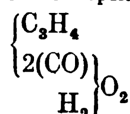
нее имѣетъ аналогію съ химическимъ строеніемъ радикала тѣхъ псейдоалкоголей, которые особенно легко разлагаются на воду и углеводородъ, какъ это дѣлаетъ, напр., такъ называемый амиленгидратъ (см. § 136). Вѣроятно существуютъ изомеры кислотъ яблочной, лимонной и проч., болѣе склонные превращаться въ другомъ направленіи, точно также, какъ существуютъ алкоголи, изомерные съ амиленгидратомъ, и менѣе легко разлагающіеся на воду и амиленъ.

Аконитовая кислота.

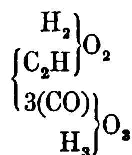


$- CO_2 =$

Итаконовая кислота и ея изомеры.

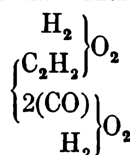


Дезоксаловая кислота.



$- CO_2 =$

Одна изъ виннокаменныхъ кислотъ.



Иногда, превращеніе съ выдѣленіемъ воды или углекислоты происходитъ при содѣйствіи окисленія, т. е. кислорода, приходящаго извнѣ. Въ такомъ случаѣ, образующаяся кислота отличается отъ первоначальной убылью кислорода меньшей, чѣмъ та, которая бываетъ въ случаяхъ подобнаго же превращенія, происходящаго безъ содѣйствія окисляющихъ веществъ.

Наконецъ, постепенное уменьшеніе атомности, съ сохраненіемъ основности — уменьшеніе, отличающееся правильностью— легко происходитъ (какъ показываютъ многіе частные случаи, описанные выше) дѣйствіемъ іодоводорода.

Многимъ изъ этихъ общихъ превращеній, характеризующихся вообще убылью элементарныхъ паевъ въ частицѣ, соотвѣтствуютъ превращенія обратныя, синтетическія, гдѣ число паевъ въ частицѣ возрастаетъ: таковы описанные выше переходы отъ кислотъ уксусной и пропіоновой въ малоновую и янтарную, или отъ тѣхъ же кислотъ въ гликоловую и молочныя кислоты и проч.

Не полная аналогія превращеній, являющаяся у кислотъ, повидимому аналогичныхъ, объясняется, вѣроятно, также какъ и въ другихъ разрядахъ веществъ, тѣмъ, что для каждой кислоты могутъ существовать различныя изомерныя видоизмѣненія, остающіяся еще большею частью не извѣстными, и что тѣ видоизмѣненія, которыя нынѣ изслѣдованы, не всегда дѣйствительно аналогичны — не всегда соотвѣтствуютъ одно другому по своему химическому строенію.

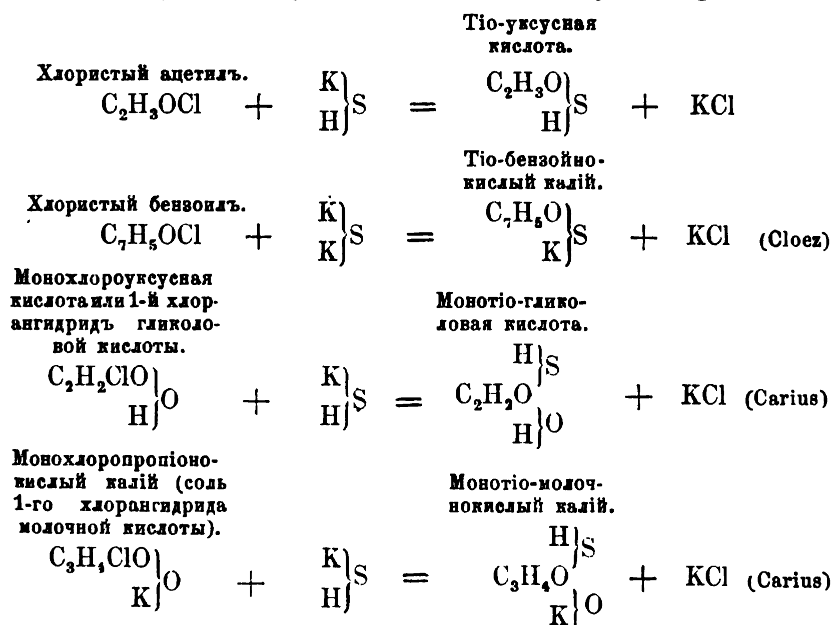
ПЯТАЯ ГРУППА.

Тіокислоты или сульфгидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

Общая характеристика. Способы образованія. 201. Тіокислоты относятся къ кислотамъ также, какъ меркаптаны къ алкоголямъ, и дѣйствительно, между тіокислотами и меркаптанами существуетъ аналогія, выражающаяся въ большинствѣ способовъ ихъ образованія и превращеній. Въ группѣ тіокислотъ изслѣдовано, впрочемъ, еще весьма мало членовъ.

Судя по сдѣланнымъ до нынѣ наблюденіямъ, тіокислоты вообще могутъ получаться двойными разложеніями соотвѣтствующихъ галоидангидридовъ съ сульфгидратомъ калія или сѣрнистымъ каліемъ.

Такимъ образомъ получены тіокислоты въ слѣдующихъ реакціяхъ:



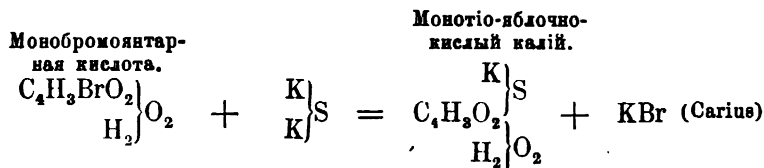
Хлористый ацетилъ. $C_2H_3OCl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S + KCl$ — Тіо-уксусная кислота.

Хлористый бензоилъ. $C_7H_5OCl + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}S + KCl$ (Cloez) — Тіо-бензойнокислый калій.

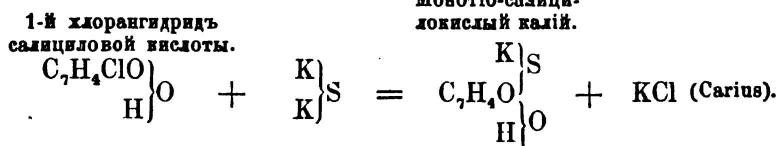
Монохлороуксусная кислота или 1-й хлорангидридъ гликолевой кислоты. $\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = C_2H_2O\begin{matrix}\left.H\right\}S\\ \left.H\right\}O\end{matrix} + KCl$ (Carius) — Монотіо-гликолевая кислота.

Монохлоропропіоновислый калій (соль 1-го хлорангидрида молочной кислоты). $\left.\begin{matrix}C_3H_4ClO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = C_3H_4O\begin{matrix}\left.H\right\}S\\ \left.K\right\}O\end{matrix} + KCl$ (Carius) — Монотіо-молочнокислый калій.

*


Монобромоянтарная кислота. Монотіо-яблочнокислый калій.

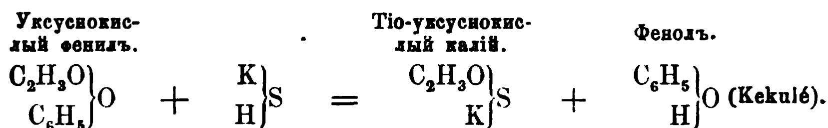
$$\left.\begin{matrix}C_4H_3BrO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}K\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}S\\\left.\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix} + KBr \text{ (Carius)}$$


1-й хлорангидридъ салициловой кислоты. Монотіо-салицилокислый калій.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}K\\C_7H_4O\end{matrix}\right\}S\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + KCl \text{ (Carius).}$$

Подобнымъ же образомъ, при употребленіи полныхъ галоидангидридовъ, могутъ быть, безъ сомнѣнія, получены полные сульфгидраты, т. е. аналоги кислотъ, гдѣ нѣтъ болѣе водяныхъ остатковъ, а находятся только остатки (HS).

Сложный эфиръ, вступающій въ двойное разложеніе съ сульфгидратомъ калія, можетъ также служить иногда для образованія тіокислоты:


Уксуснокислый фенилъ. Тіо-уксуснокислый калій. Фенолъ.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O \text{ (Kekulé).}$$

Процессомъ возстановленія, напоминающимъ происхожденіе меркаптановъ, получена тіо-уксусная кислота, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода на хлорангидридъ, такъ называемой, сульфо-уксусной кислоты.

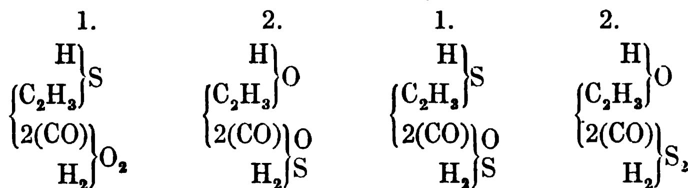
Кромѣ того, замѣщеніемъ кислорода сѣрою, могутъ быть получаемы нѣкоторыя тіокислоты изъ соотвѣтствующихъ кислотъ, при дѣйствіи трехсѣрнистаго или пятисѣрнистаго фосфора. — Этимъ именно способомъ приготовлены тіо-уксусная (Kekulé) и тіо-бутириновая кислоты (Ulrich), между тѣмъ какъ тіо-муравейная кислота не образуется при дѣйствіи сѣрнистыхъ соединеній фосфора на муравейную кислоту (Hurst), и остается до сихъ поръ еще не извѣстною.

Само собою разумѣется, что касательно случаевъ изомеріи, возможныхъ у тіокислотъ, прилагаются, вообще, всѣ соображенія, высказанныя выше, по поводу изомеріи кислотъ; но, сверхъ того, здѣсь еще мыслимы особые случаи изомеріи тѣхъ не полныхъ сульфгидратовъ (тіокислотъ еще содержащихъ водяные остатки), которые соотвѣтствуютъ кислотамъ, обладающимъ основностью мень-

шею, чѣмъ атомность. Въ самомъ дѣлѣ, производныя этихъ послѣднихъ представляютъ случаи изомеріи, условливаемые тѣмъ, что единицы сродства, которыми радикалъ связываетъ водяные остатки, не равнокачественны, и принадлежатъ частью окисленнымъ —, частью гидрогенизированнымъ паямъ угля (ср. §§ 178 и 191). Та же самая причина, очевидно, можетъ вызвать изомерію тіокислотъ. Для гликоловой кислоты теоретически возможны, напр., два различныхъ случая—, а для какого либо видоизмѣненія яблочной кислоты съ опредѣленнымъ строеніемъ группы C_2H_3—четыре различныхъ случая не полнаго замѣщенія воднаго кислорода сѣрою:

Монотіо-гликоловыя кислоты.

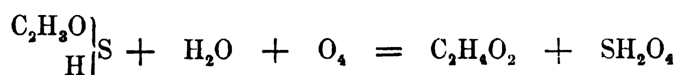
Монотіо-яблочныя кислоты. **Дитіо-яблочныя кислоты.**



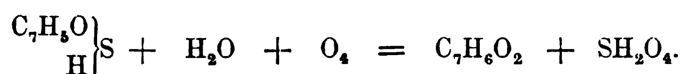
О физическихъ свойствахъ тіо-кислотъ, извѣстныхъ нынѣ, нельзя сказать ничего общаго: тіо-уксусная кислота представляетъ жидкость, пахнущую уксусомъ и сѣроводородомъ, кипящую при 90°, растворимую въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ; тіо-бутириновая кислота также жидка; тіо-бензойная тверда и способна кристаллизоваться, монотіо-молочная также, а монотіо-гликоловая и монотіо-салициловая кислоты представляютъ аморфныя вещества.

Относительно, изслѣдованныхъ до нынѣ, химическихъ превращеній тіо-кислотъ, стоитъ въ особенности замѣтить, что нѣкоторыя только изъ нихъ, представляющія не полные сульфгидраты, способны окисляться, подобно меркаптанамъ, присоединяя на пай сѣры три пая кислорода. — Монотіо-гликоловая кислота $C_2H_4SO_2$ даетъ, такимъ образомъ, такъ называемую, сульфо-уксусную кислоту $C_2H_4SO_5 (= CH_2\begin{cases}SO_2(HO)\\CO(HO)\end{cases} = C_2H_4O_2 + SO_3)$ — тѣло,

могущее получаться и дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на кислоту уксусную; монотіо-молочная кислота производитъ, при окисленіи, кислоту сульфо-пропіоновую. Въ то же время, одноатомные сульфгидраты углеводородокислородныхъ радикаловъ — кислоты тіо-уксусная и тіо-бензойная — оказались, при обыкновенныхъ условіяхъ, по крайней мѣрѣ, не способпыми къ соотвѣтствующему превращенію окисленіемъ: какъ та, такъ и другая вступаютъ, подъ окисляющими вліяніями, въ реакцію съ водою, и производятъ кислоты уксусную или бензойную и кислоту сѣрную:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S + H_2O + O_4 = C_2H_4O_2 + SH_2O_4$$



$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}S + H_2O + O_4 = C_7H_6O_2 + SH_2O_4.$$

Превращеніе это составляетъ наиболѣе рѣзкую черту, ограничивающую аналогію между одноатомными тіокислотами и такими же меркаптанами.

ШЕСТАЯ ГРУППА.

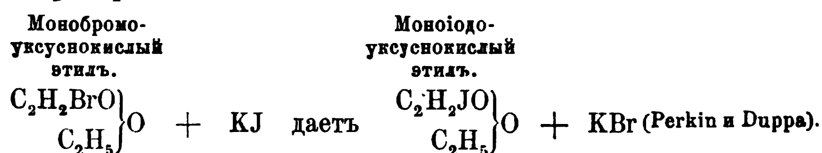
Галоидныя производныя и нитропроизводныя кислотъ.

Способы образованія галоидныхъ производныхъ кислотъ. 202. Частица кислотъ, не только предѣльныхъ, вообще склонныхъ къ замѣщеніямъ, но и кислотъ непредѣльныхъ, обыкновенно является, по своему отношенію къ галоидамъ, болѣе прочною, чѣмъ частица алкоголей (первичныхъ). Большинство кислотъ приближается въ этомъ случаѣ, по содержанію своему, къ углеводородамъ, и способно давать галоидныя производныя прямыми реакціями, соотвѣтствующими тѣмъ, которыми происходятъ галоидныя производныя углеводородовъ. Съ другой стороны, здѣсь находятъ мѣсто и тѣ не прямые способы происхожденія галоидныхъ производныхъ, которые прилагаются къ алкоголямъ.

Хлоръ, реагируя на кислоты при содѣйствіи свѣта, или возвышенной температуры и, особенно, въ присутствіи іода, — замѣщаетъ въ кислотахъ водородъ также, какъ и въ углеводородахъ. — Бромъ, при нагрѣваніи, замѣщаетъ его тоже. Количество замѣщенія опредѣляется относительными количествами реагирующихъ веществъ, энергіею и продолжительностью дѣйствія. Такимъ образомъ происходятъ, напр., однохлороуксусная кислота $\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$, двухлороуксусная кислота $\left.\begin{matrix}C_2HCl_2O\\H\end{matrix}\right\}O$ и трихлороуксусная кислота $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, или однобромоянтарная $\left.\begin{matrix}C_4H_3BrO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ и двубромоянтарная кислота $\left.\begin{matrix}C_4H_2Br_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, а также — бромоуксусная, бромобутириновая, бромобензойная кислоты и проч.

Такъ какъ, въ этихъ реакціяхъ, водородъ выдѣляется въ видѣ галоидоводородной кислоты, а іодоводородная кислота, дѣйствуя

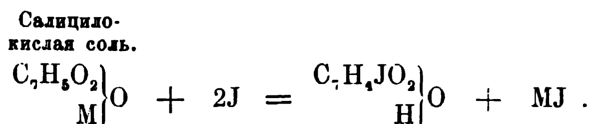
на іодистыя производныя, имѣетъ способность элиминировать свободный іодъ и замѣщать его водородомъ (см. §§ 119 и 166), то понятно, что іодистыя производныя не могутъ происходить, подобно хлористымъ и бромистымъ, прямымъ замѣщающимъ дѣйствіемъ галоида. Они получаются, однако же, особыми реакціями, напримѣръ:



Монобромоуксуснокислый этилъ. Моноіодоуксуснокислый этилъ.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + KJ \text{ даетъ } \left.\begin{matrix}C_2H_2JO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + KBr$$ (Perkin и Duppa).

Іодъ можетъ, повидимому, также прямо замѣщать водородъ, если послѣдній имѣетъ возможность элиминироваться не въ видѣ іодоводорода. Таковъ, напр., случай образованія іодобензойной кислоты, дѣйствіемъ іодной кислоты на бензойную (Peltzer), іодосалициловыхъ кислотъ, при совмѣстномъ дѣйствіи іода и іодной кислоты (Kekulé), или іода и щелочи (Kolbe и Lautemann). Іодъ становится тогда на мѣсто водорода, который, окисляясь на счетъ кислорода іодной кислоты, выдѣляется въ видѣ воды. При содѣйствіи щелочи, реакція условливается, вѣроятно, возможностью образованія іодной кислоты, а, быть можетъ, также и тѣмъ, что галоидъ вліяетъ собственно не на кислоту, а на ея соль, изъ которой образованіе галоиднаго производнаго можетъ происходить безъ выдѣленія галоидоводородной кислоты:



Салицилокислая соль.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\M\end{matrix}\right\}O + 2J = \left.\begin{matrix}C_7H_4JO_2\\H\end{matrix}\right\}O + MJ\ .$$

Въ самомъ дѣлѣ, соотвѣтствующій случай дѣйствія галоида на соли, предполагающій, такъ сказать, перестановку водорода въ частицѣ, встрѣчается и для брома (см. § 177).

Изъ непредѣльныхъ кислотъ, способныхъ къ прямому соединенію, галоидныя производныя предѣльныя, или болѣе близкія къ предѣлу, могутъ происходить прямымъ присоединеніемъ частицы галоида или галоидоводородной кислоты. Само собою разумѣется, что изъ одной и той же кислоты, въ первомъ случаѣ, произойдетъ производное, содержащее галоида вдвое болѣе, чѣмъ во второмъ (ср. §§ 174, 177, 187). Довольно интересно то обстоятельство, что хотя іодоводородная кислота и входитъ въ соединеніе, подобно хлоро- и бромоводородной кислотѣ, но свободный

іодъ (по крайней мѣрѣ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ) содержится иначе: онъ, напр., не только не соединяется съ итаконовой кислотой, но даже соединеніе этой кислоты съ бромомъ (итадвубромопировинокаменная кислота), дѣйствуя на іодистый калій, даетъ итаконовую кислоту и свободный іодъ (Swarts):

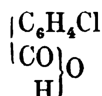
$$C_5H_6Br_2O_4 + 2KJ = C_5H_6O_4 + J_2 + 2KBr.$$

Случай этотъ намекаетъ, повидимому, на то, что стремленіе къ соединенію у непредѣльныхъ кислотъ менѣе сильно, чѣмъ у непредѣльныхъ углеводородовъ, которые, какъ, напр., этиленъ, могутъ присоединять іодъ прямо.

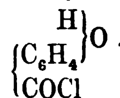
Образованіе нѣкоторыхъ не полныхъ хлорангидридовъ кислотъ должно быть также причислено къ способамъ происхожденія описываемыхъ галоидныхъ производныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь, также какъ и у алкоголей, не полные галоидангидриды кислотъ высшей атомности могутъ являться галоидными производными кислотъ атомности меньшей; напр., тѣ хлорангидриды гликоловой и молочной кислотъ, въ которыхъ замѣщенію галоидомъ подвергся алкогольный водяной остатокъ, представляютъ кислоту монохлороуксусную и кислоту монохлоропропіоновую, подобный же хлорангидридъ салициловой кислоты будетъ однимъ изъ изомерныхъ видоизмѣненій кислоты хлоробензойной и т. д. Происхожденіе такихъ не полныхъ хлорангидридовъ можетъ имѣть мѣсто подъ вліяніемъ воды на нѣкоторые полные хлорангидриды (ср. § 178); при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на молочнокислую известь получается, напр., хлорангидридъ $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ COCl \end{array}\right.$, который съ водою даетъ α-хлоропропіоновую кислоту $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$. Такіе же не полные хлорангидриды могутъ являться подъ вліяніемъ галоидоводородной кислоты на многоатомныя кислоты, содержащія алкогольные водяные остатки, которые и замѣщаются галоидомъ (ср. §§ 178 и 191). Иногда въ многоатомной кислотѣ, при дѣйствіи на нее сначала галоидныхъ соединеній фосфора, а потомъ воды, часть водяныхъ остатковъ ея можетъ замѣститься галоидомъ, другая же—водородомъ. Такимъ путемъ получается, напр., изъ глицери-

новой кислоты особая іодопропіоновая (Beilstein) и β-хлоропропіоновая $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$, которая лишь изомерна, а не тожественна съ только что упомянутой α-хлоропропіоновой кислотой, образующейся изъ молочной, или при непосредственномъ дѣйствіи хлора на пропіоновую кислоту. — Не полные хлорангидриды, имѣющіе составъ охлоренныхъ кислотъ, могутъ также, правда, происходить и при не энергическомъ дѣйствіи хлористаго фосфора на нѣкоторыя кислоты: салициловая кислота $C_7H_6O_3$ даетъ, напр., при этихъ условіяхъ, тѣло $C_7H_5ClO_2$, имѣющее тотъ же эмпирическій составъ, какъ хлоробензойная кислота, происходящая при дѣйствіи воды на полный салициловый хлорангидридъ; но тѣло это не обладаетъ кислыми свойствами: оно содержитъ только алкогольный водяной остатокъ, и не можетъ считаться охлоренной бензойной кислотой:

Хлоробензойная кислота.

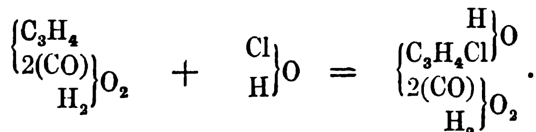


Не полный салициловый хлорангидридъ, получаемый слабымъ дѣйствіемъ PCl_5 на салициловую кислоту.



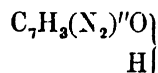
Такія отношенія могутъ повторяться, разумѣется, и у кислотъ высшей атомности.

Способомъ происхожденія галоидныхъ производныхъ кислотъ, при которомъ, въ продуктѣ, увеличивается и число водяныхъ остатковъ, будетъ присоединеніе хлорноватистой кислоты къ непредѣльнымъ кислотамъ; напр., цитраконовая кислота съ хлорноватистою (ср. § 191) даетъ монохлороцитрамалевую кислоту (Carius):

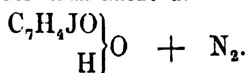


Особый общій способъ образованія галоидныхъ производныхъ кислотъ ароматическихъ представляетъ дѣйствіе галоидоводородныхъ кислотъ на діазопроизводныя (Griess); напримѣръ:

Діазобензойная кислота.



Іодобензойная кислота.



Наконецъ, замѣщенныя производныя ароматическихъ кислотъ могутъ образоваться, вообще, при окисленіи замѣщенныхъ производныхъ углеводородовъ. Если окисленіе даннаго углеводорода ведетъ къ образованію опредѣленной кислоты, то, обыкновенно, окисленіемъ замѣщенныхъ производныхъ того же углеводорода могутъ быть получены соотвѣтствующія замѣщенныя кислоты, строеніе которыхъ можетъ быть различнымъ, смотря по строенію окисляемаго вещества. Изъ изомерныхъ замѣщенныхъ производныхъ углеводородовъ происходятъ, такимъ путемъ, изомерныя замѣщенныя кислоты (Fittig, Beilstein).

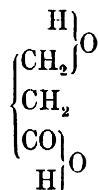
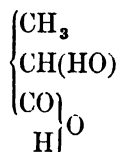
Переходы отъ галоидныхъ производныхъ, содержащихъ болѣе галоида, къ производнымъ, которыя заключаютъ его менѣе, аналогичны соотвѣтствующимъ реакціямъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ: часть галоида или весь галоидъ можетъ замѣщаться водородомъ, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода или подъ вліяніемъ іодоводородной кислоты (см. выше); предѣльность веществъ при этихъ реакціяхъ не измѣняется. Съ другой стороны, убыль галоида можетъ происходить вмѣстѣ съ переходомъ въ производныя бо̀льшей непредѣльности; однѣ изъ галоидныхъ кислотъ вымѣниваютъ, правда, при дѣйствіи щелочей, свой галоидъ на водяные остатки, но есть и такія, которыя, при тѣхъ же условіяхъ, теряютъ галоидъ и водородъ. Такое содержаніе оказываютъ, напр., видоизмѣненія бромобутириновой кислоты, происходящія присоединеніемъ брома къ кислотѣ кротоновой; при дѣйствіи щелочей, онѣ производятъ обромленныя кротоновыя кислоты; напримѣръ:

$$C_4H_6Br_2O_2 \;-\; HBr \;=\; C_4H_5BrO_2.$$

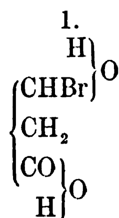
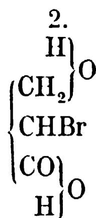
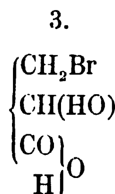
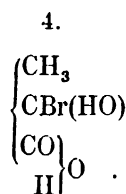
Изомерія галоидныхъ производныхъ кислотъ. Ихъ свойства и превращенія. 203. Хотя число изслѣдованныхъ изомерныхъ галоидопроизводныхъ кислотъ довольно не значительно, но существующіе факты указываютъ съ несомнѣнностью и вполнѣ согласно съ теоріею, что случаи изомеріи здѣсь болѣе многочисленны, чѣмъ у самихъ кислотъ. Причины этого явленія, очевидно, будутъ тѣ же, какъ и при изомеріи галоидныхъ производныхъ углеводородовъ (см. § 120). Пропіоновая кислота $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$, напр., не имѣетъ изомеровъ, но моноіодо- или монохлоропропіоновыхъ кислотъ, очевидно, какъ то упомянуто выше, должно быть двѣ.

Подобнымъ же образомъ, для двухъ молочныхъ кислотъ, мыслимы четыре различныя одногалоидныя производныя — два для этилено-молочной, и два — для этилидено-молочной кислоты:

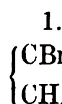
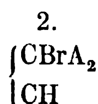
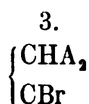
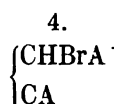
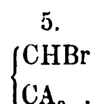
Этилено-молочная кислота. **Этилидено-молочная кислота.**

Одногалоидныя производныя ихъ:

Для четырехъ теоретически-возможныхъ изомерныхъ непредѣльныхъ кислотъ $C_4H_4O_4 = \left\{\begin{matrix} C_2H_2 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (ср. § 187) являются далѣе, теоретически-возможными 5 изомеровъ $C_4H_3BrO_4 = C_2HBrA_2$, (гдѣ A = CO,HO), понятіе о химическомъ строеніи которыхъ можетъ быть дано формулами:

Очевидно также, что нѣкоторые опредѣленные изомеры, при замѣщеніи галоида водородомъ — при возвратѣ къ нормальной кислотѣ — должны давать тожественные продукты (ср. § 182). Наиболѣе рѣзкій случай такого отношенія представляютъ на дѣлѣ извѣстныя нынѣ три изомерныя однохлоробензойныя кислоты (Beilstein и Schlun).

Происхожденіе различныхъ изомеровъ галоидокислотъ бываетъ иногда (какъ это явствуетъ изъ выше приведенныхъ примѣровъ) совершенно различно, иногда же оно является весьма аналогичнымъ. Примѣръ послѣдняго рода представляетъ случай соединенія изомерныхъ кислотъ итаконовой, цитраконовой и мезаконовой

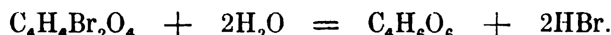
(см. § 187) съ галоидоводородными кислотами или съ галоидомъ; съ бромомъ онѣ даютъ, напр., изомерныя между собою кислоты ита-двубромопировиннокаменную, цитра-двубромопировиннокаменную и меза-двубромопировиннокаменную (Kekulé).

Что касается физическихъ свойствъ галоидныхъ производныхъ кислотъ, то можно замѣтить, что сравнительно съ соотвѣтствующими нормальными кислотами, онѣ, бóльшею частью, менѣе летучи и менѣе растворимы. Всѣ галоидныя производныя уксусной кислоты представляютъ, напр., кристаллическія вещества; точка кипѣнія хлороуксусныхъ кислотъ приближается къ 200°; галоидныя производныя бензойной кислоты весьма трудно растворимы и т. п.

Химическій характеръ кислотъ, съ замѣщеніемъ водорода галоидомъ, вообще, становится рѣзче: кислотность или даже (какъ у производныхъ уксусной кислоты) ѣдкость увеличиваются съ возрастаніемъ количества галоида. Хотя вообще галоидныя производныя кислотъ сохраняютъ большую аналогію въ своихъ химическихъ отношеніяхъ съ соотвѣтствующими кислотами, но галоидъ, присутствующій въ нихъ, даетъ имъ не рѣдко способность къ новымъ интереснымъ превращеніямъ. Вымѣнивая галоидъ на водяные остатки, или на амміакальные остатки, или теряя его сполна, вмѣстѣ съ соотвѣтствующимъ количествомъ водорода, галоидныя производныя кислотъ даютъ средство къ полученію множества новыхъ производныхъ (ср. § 179 и проч.). — Направленіе реакціи для одной и той же галоидо-кислоты можетъ условливаться натурою веществъ, подъ вліяніемъ которыхъ она происходитъ. Такъ, напр., двубромоянтарная кислота, при нагрѣваніи съ натромъ, даетъ однобромояблочную кислоту, съ баритомъ — однобромомалеиновую, — а съ известью или окисью серебра — видоизмѣненіе виннокаменной кислоты (Kekulé):

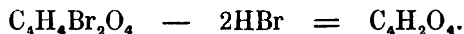
$$C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = C_4H_5BrO_5 + HBr$$

$$C_4H_4Br_2O_4 - HBr = C_4H_3BrO_4$$



$$C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + 2HBr.$$

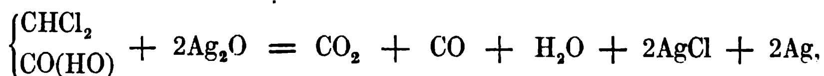
Судя по аналогіямъ, можно ожидать еще, подъ опредѣленными условіями, слѣдующаго превращенія двубромоянтарной кислоты:



$$C_4H_4Br_2O_4 - 2HBr = C_4H_2O_4.$$

Тѣ изъ галоидныхъ производныхъ, гдѣ количество галоида значительно, обнаруживаютъ также иногда склонность къ совершенному распаденію; таковъ, напр., случай разложенія двухло-

роуксусной кислоты, при дѣйствіи окиси серебра, на углекислоту, окись углерода и воду, причемъ одна часть серебра возстановляется, а другая соединяется съ хлоромъ:



$$\begin{cases} CHCl_2 \\ CO(HO) \end{cases} + 2Ag_2O = CO_2 + CO + H_2O + 2AgCl + 2Ag,$$

или также — случай распаденія цитра-двубромопировиннокаменной кислоты, при кипяченіи со щелочами, на однобромокротоновую кислоту, углекислоту и бромоводородъ:

$$C_5H_6Br_2O_4 = C_4H_5BrO_2 + CO_2 + HBr.$$

Различныя изомерныя видоизмѣненія галоидо-кислотъ, кромѣ отличія по физическимъ свойствамъ, отличаются обыкновенно и химическими отношеніями: или — различною прочностью, какъ напр., одноіодопропіоновыя кислоты, или — способностью разлагаться преимущественно въ томъ или другомъ направленіи.

Наконецъ остается еще замѣтить, что для нѣкоторыхъ кислотъ простѣйшаго состава, какъ, напр., для кислоты муравейной, а иногда и для кислотъ довольно сложныхъ (напр. слизевой), галоидныя производныя, повидимому, не могутъ существовать, или, по крайней мѣрѣ, не получаются прямо: такія кислоты, при дѣйствіи галоидовъ претерпѣваютъ разрушеніе.

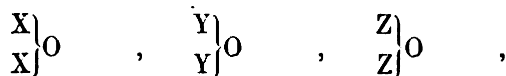
Нитропроизводныя кислотъ. 204. Нитропроизводныя кислотъ до сихъ поръ были преимущественно получаемы прямымъ нитрованіемъ, и почти только изъ однѣхъ кислотъ ароматическихъ. Существуютъ, правда, немногіе примѣры полученія, такъ называемыхъ, нитропродуктовъ изъ кислотъ предѣльныхъ (нитропропіоновая кислота, двунитро-виннокаменная кислота), но едва ли не вѣроятнѣе, что здѣсь происходятъ вещества, гдѣ группа NO_2 связана съ углемъ своимъ кислороднымъ сродствомъ, или такія, гдѣ она (въ многоатомныхъ кислотахъ) замѣстила водородъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ. Первыя были бы, въ этомъ предположеніи, смѣшанными ангидридами кислоты азотистой и органической, вторыя — кислоты азотной и органической, т. е. тѣлами, въ которыхъ NO или NO_2 являлись бы соединенными съ углемъ органическаго радикала, посредствомъ кислорода. Что касается нитропроизводныхъ ароматическихъ кислотъ, то тѣла эти происходятъ удобно, какъ и вообще замѣщенныя производныя ароматическихъ веществъ. Таковы н и т р о б е н з о й н а я, д в у н и т р о б е н з о й н а я, н и т р о с а л и ц и л о в а я, д в у н и т р о с а л и ц и л о в а я кис-

лоты и проч. — Само собою разумѣется, что для нихъ могутъ повторяться тѣ же случаи изомеріи, какъ для производныхъ галоидныхъ. Со стороны физическихъ свойствъ, нитропроизводныя кислотъ не представляютъ ничего особеннаго, а со стороны химической, они интересны по превращеніямъ, которыя совершенно аналогичны превращеніямъ нитропроизводныхъ углеводородовъ (ср. § 126) и даютъ начало новымъ интереснымъ тѣламъ. Отъ нитробензойной кислоты можно, напр., переходить (нѣкоторыми возстановляющими реакціями) къ амидобензойной кислотѣ—аналогу аланина (ср. §§ 175 и 182), а отъ этой послѣдней (болѣе или менѣе продолжительнымъ дѣйствіемъ азотистой кислоты въ спиртовомъ или водяномъ растворѣ), къ производнымъ діазобензойной кислоты, или къ кислотѣ оксибензойной, или къ нормальной (бензойной) кислотѣ. Амальгамой натрія можно, съ другой стороны, образовать изъ кислоты нитробензойной, кислоты азобензойную, азоксибензойную и гидразобензойную, повторяющія тѣ же отношенія, какія существуютъ для тѣлъ, получаемыхъ аналогичной реакціей изъ нитропроизводныхъ ароматическихъ углеводородовъ.

Цѣльныя частицы и частицы съ посредственно-связанными паями.

205. Всѣ вещества, составляющія группы, описанныя выше, представляютъ цѣльныя частицы: паи угля непосредственно соединены въ нихъ между собою, такъ что разнообразіе этихъ веществъ условливается, съ одной стороны, различіемъ количества паевъ углерода, находящихся въ частицѣ, и различіемъ порядка, въ которомъ эти паи взаимнодѣйствуютъ другъ на друга, съ другой—различіемъ натуры и количества паевъ другихъ элементовъ и различіемъ порядка, въ которомъ эти послѣдніе прямо присоединены къ углероду. Описанныя выше тѣла исчерпываютъ почти всѣ случаи химическаго строенія частицъ цѣльныхъ, заключающихъ лишь одни непосредственно-взаимнодѣйствующіе паи угля. Соединенія, о которыхъ будетъ говориться ниже, состоятъ, напротивъ, почти всѣ изъ радикаловъ, связанныхъ въ одну частицу, не прямо своимъ углероднымъ сродствомъ, а многоатомными паями другихъ элементовъ. Опредѣленный способъ такой связи будетъ по преимуществу придавать имъ извѣстную своеобразность, опредѣленный химическій характеръ. Читатель встрѣтитъ въ этихъ соединеніяхъ почти всегда уже знакомые ему радикалы—тѣ же, напр., какіе видѣлъ онъ въ составѣ алкоголей и кислотъ, или,

говоря вообще, такія группы углеродистыя, которыя представляютъ опредѣленные остатки знакомыхъ частицъ, заключающихъ непосредственно соединенные паи угля. Разнообразіе веществъ, которыя придется теперь описывать, будетъ находиться, такимъ образомъ, въ прямой связи съ разнообразіемъ веществъ уже описанныхъ, увеличиваясь еще нѣсколько вслѣдствіе возможности смѣшанныхъ случаевъ. Въ самомъ дѣлѣ, напр., для трехъ одноатомныхъ радикаловъ X, Y, Z и для пая кислорода получатся не только частицы:

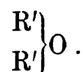


но и смѣшанные случаи:

Зная разнообразные радикалы — остатки описанныхъ выше частицъ—и способъ не прямаго соединенія ихъ въ новыя частицы, характеризующій извѣстную группу веществъ и придающій имъ опредѣленныя химическія свойства — очевидно, легко составить общее понятіе о всѣхъ членахъ этой группы. Вотъ почему въ группахъ веществъ, описываемыхъ ниже, указываемы будутъ не всѣ болѣе и болѣе сложные, болѣе и болѣе непредѣльные члены, а лишь характеристическіе представители. Такое именно изложеніе будетъ, кажется, лучше соотвѣтствовать цѣли этого сочиненія, фактическая часть котораго предназначается не для спеціальнаго ознакомленія съ каждымъ углеродистымъ соединеніемъ въ отдѣльности, а для того, чтобы представить въ яркихъ чертахъ всю систему этихъ соединеній съ ихъ взаимными отношеніями, и показать основанія, на которыя опираются новѣйшія теоретическія воззрѣнія.—Каждое тѣло въ группахъ, описанныхъ выше, является представителемъ извѣстныхъ радикаловъ, способныхъ входить въ не прямую связь съ другими радикалами, — около каждаго изъ этихъ тѣлъ, какъ около центра, могутъ быть сгруппированы различныя вещества изъ ниже помѣщаемыхъ группъ, заключающія остатки его частицы, и если, для ознакомленія съ разнообразіемъ радикаловъ, полезно было указывать, въ предъидущихъ группахъ, на каждый членъ гомологичныхъ или изологичныхъ рядовъ, то такое указаніе становится излишнимъ въ группахъ послѣдующихъ, которыя заключаютъ вещества, не дающія начала самостоятельнымъ, цѣльнымъ, новымъ радикаламъ.

Полные ангидриды или окислы простыхъ радикаловъ.

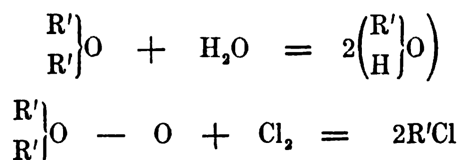
Окислы углеродистыхъ группъ вообще. 206. Подъ именемъ окисловъ разумѣются здѣсь вообще вещеотва, въ которыхъ есть паи кислорода, соединенные съ углемъ обѣими единицами своего сродства, и которыя не содержатъ водяныхъ остатковъ. Въ этомъ послѣднемъ отношеніи, въ противоположность гидратамъ — тѣламъ, заключающимъ водяные остатки — они заслуживаютъ названіе ангидридовъ (безводныхъ тѣлъ), названіе, оправдываемое и фактами. Въ самомъ дѣлѣ, весьма многіе окислы или ангидриды способны происходить изъ гидратовъ, отдѣленіемъ воды, и, наоборотъ, превращаться въ гидраты, соединяясь съ водою или вступая съ нею въ двойное разложеніе. Обыкновенно выдѣляется въ видѣ воды половина водяныхъ остатковъ вмѣстѣ съ водородомъ другой половины тѣхъ же остатковъ, а кислородъ этихъ послѣднихъ остается соединеннымъ съ углемъ. Таковы, напримѣръ, случаи образованія лактида изъ кислоты молочной, янтарнаго ангидрида изъ кислоты янтарной (см. §§ 180 и 200) и малеиноваго ангидрида изъ кислотъ малеиновой и фумаровой (см. § 187) и пр. Предѣльность частицы при этомъ, очевидно, не измѣняется. Количество кислорода, остающагося въ ангидридѣ, при образованіи его изъ гидрата, находится, конечно, въ прямой зависимости отъ количества водяныхъ остатковъ, бывшихъ въ гидратѣ, или, что все равно, отъ атомности тѣхъ радикаловъ, съ которыми соединился теперь кислородъ, отъ нихъ оставшійся. Если радикалы одноатомны, то возможенъ только одинъ случай окисла —



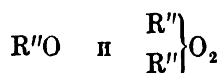
$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O.$$

Радикалы R' являются здѣсь соединенными только посредственно, кислородомъ, и при переходѣ такого соединенія въ ги-

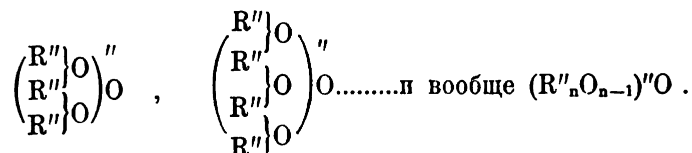
дратъ, или въ галоидное производное, напр., въ R'Cl, изъ одной частицы ангидрида получаются двѣ частицы новаго углеродистаго вещества, потому что связующее вліяніе кислороднаго пая прекратилось:



Если радикалы двуатомны, то возможны два случая:

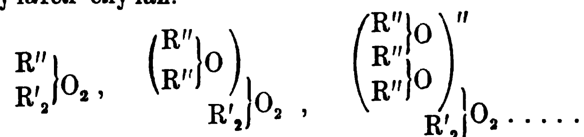


и кромѣ того, быть можетъ, также случаи:



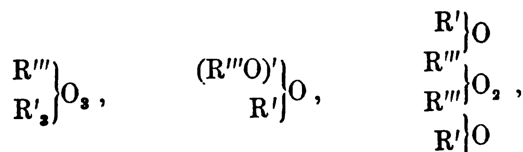
Вторая изъ этихъ послѣднихъ частицъ и, вообще, всѣ тѣ, гдѣ непосредственной связи между углемъ радикаловъ нѣтъ, также должны быть способны распадаться при удаленіи связующихъ кислородныхъ паевъ.

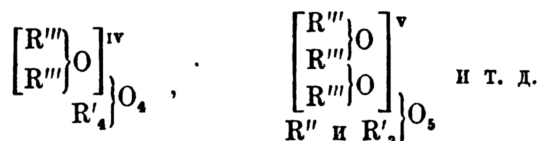
Для двуатомнаго радикала и радикаловъ одноатомныхъ вмѣстѣ, получатся случаи:



и вообще: $\left.\begin{matrix}(R''_nO_{n-1})''\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2$ и проч.

Радикалы трехатомные дадутъ между собою частицу — $\left.\begin{matrix}R'''O\\R'''O\end{matrix}\right\}O$ или, метамерную съ первой, частицу — $\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\}O_3$, а съ одноатомными и двуатомными радикалами могутъ произойти для нихъ частицы:

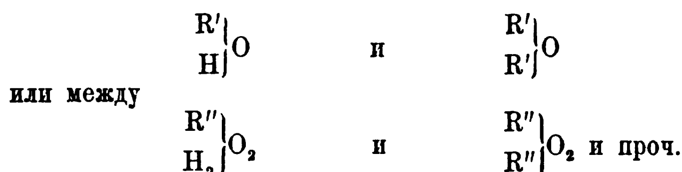




Замѣчательно, однако же, что ангидриды, состоящіе изъ двухъ **многоатомныхъ** радикаловъ равной атомности, связанныхъ соотвѣтствующимъ числомъ кислородныхъ паевъ, вообще довольно рѣдки, и не такъ легко образуются, какъ можно было бы ожидать по нынѣшнимъ теоретическимъ понятіямъ (ср. § 142).

Ясно, что для четырехатомныхъ радикаловъ и радикаловъ высшей атомности, число ангидридныхъ случаевъ будетъ еще болѣе значительно, и случаи эти чрезвычайно разнообразны. Если прибавить, что радикалы R′, R″, R‴ и проч., во всѣхъ этихъ частицахъ, могутъ быть, въ свой чередъ, весьма разнообразны, отличаясь или натурою элементовъ, изъ которыхъ они состоятъ, или числомъ содержащихся въ нихъ элементарныхъ паевъ, или степенью предѣльности, или, при одинаковости эмпирическаго состава, своимъ химическимъ строеніемъ, — то становится понятно, какъ огромно можетъ быть число различныхъ окисловъ, не смотря на простоту законовъ, управляющихъ ихъ образованіемъ.

Сравнивая ангидриды съ гидратами, которыхъ радикалы въ нихъ содержатся, можно вообще разсматривать первые, какъ продукты замѣщенія водорода водяныхъ остатковъ, принадлежащихъ вторымъ. Такое отношеніе имѣетъ, напр., мѣсто между



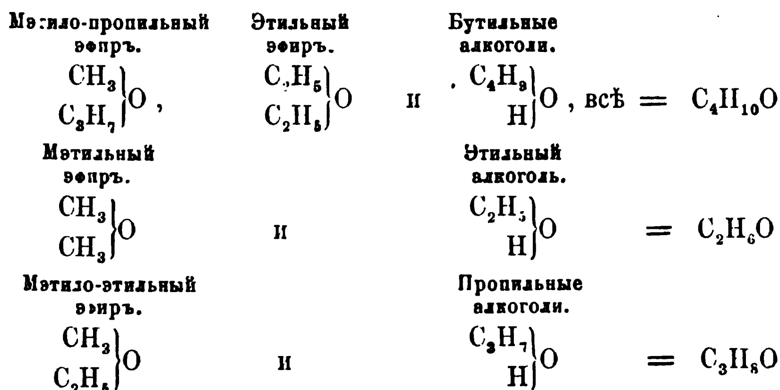
Взгляду этому дѣйствительно отвѣчаютъ, во многихъ случаяхъ, факты: ангидриды на дѣлѣ удается получать замѣщеніемъ воднаго водорода въ гидратахъ и, наоборотъ, отъ ангидридовъ случается переходить къ гидратамъ посредствомъ обратнаго замѣщенія. Такимъ образомъ, не только по гидрату можно предвидѣть разные ангидриды, но и, зная ангидридъ, можно разсматривать его какъ сколокъ опредѣленнаго гидрата, хотя бы еще не открытаго или даже вовсе не способнаго существовать самостоятельно. Дѣйствительно, нѣкоторые ангидриды пріобрѣтаютъ осо-

бенный интересъ съ этой точки зрѣнія. Напр., простѣйшіе предѣльные трех-и четырехатомный алкоголи $\left.\begin{matrix}CH\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ и $\left.\begin{matrix}C\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ не извѣстны, — не извѣстенъ также непредѣльный одноатомный алкоголь $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O$ (типа C_nH_{2n-2}), но извѣстны ангидриды, которые, отвѣчая этимъ формуламъ, содержатъ, вмѣсто воднаго водорода, одноатомные радикалы предѣльныхъ алкоголей.

СЕДЬМАЯ ГРУППА.

Ангидриды алкоголей или окислы алкогольныхъ радикаловъ.

Ангидриды алкоголей. Ихъ изомерія и метамерія. 207. Окислы алкогольныхъ радикаловъ называются вообще **эфирами** алкоголей, и если ихъ частица не цѣльная, т. е. содержитъ радикалы, связанные посредствомъ кислорода, то отличаютъ эфиры собственно такъ называемые или простые эфиры, гдѣ радикалы эти тожественны, отъ эфировъ смѣшанныхъ, въ которыхъ они различны. При изомеріи радикаловъ будутъ, разумѣется, получаться изомерные эфиры, и число ихъ будетъ даже болѣе значительно, чѣмъ число изомерныхъ алкоголей. Напр., для двухъ пропильныхъ алкоголей, очевидно, должны существовать три эфира $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ — эфиръ пропильный, эфиръ псейдопропильный и эфиръ пропило-псейдопропильный. Кромѣ того, эфиры, состоящіе изъ нѣсколькихъ простыхъ радикаловъ, представляютъ еще многочисленные случаи метамеріи, какъ между собою, такъ и съ алкоголями, альдегидами и съ кислотами. Метамерію эту легко предвидѣть. Напримѣръ:



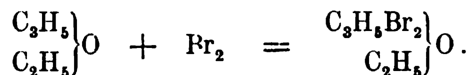
Мэтило-пропильный эѳиръ.	Этильный эѳиръ.		Бутильные алкоголи.		
$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$,	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	и	$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$, всѣ	=	$C_4H_{10}O$
Мэтильный эѳиръ.			Этильный алкоголь.		
$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$		и	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	=	C_2H_6O
Мэтило-этильный эѳиръ.			Пропильные алкоголи.		
$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$		и	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$	=	C_3H_8O

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, эфиры значительной непредѣльности могутъ получаться изъ галоидныхъ производныхъ эфировъ, стоящихъ ближе къ предѣлу, чрезъ потерю галоидоводородной кислоты подъ вліяніемъ щелочей. Такая реакція, очевидно, соотвѣтствуетъ образованію нѣкоторыхъ непредѣльныхъ углеводородовъ, напр., ацетилена изъ бромистаго этилена (см. § 110).

Свойства эфировъ одноатомныхъ алкоголей. 209. Эфиры болѣе простаго состава и эфиры средней сложности, какъ предѣльные, такъ и непредѣльные, представляютъ вообще летучія жидкости, одаренныя характеристическимъ, болѣе или менѣе проницательнымъ запахомъ. Весьма сложные эфиры могутъ быть и твердыми кристаллическими тѣлами; таковъ, напр., цетильный эфиръ $(C_{16}H_{33})_2O$.— Точка кипѣнія эфировъ возвышается правильно, вмѣстѣ съ увеличеніемъ сложности, подобно тому, какъ это бываетъ въ большинствѣ другихъ рядовъ, и вообще, у предѣльныхъ эфировъ, а также и у аллильнаго эфира, она лежитъ ниже точки кипѣнія алкоголя, которому эфиръ отвѣчаетъ: мэтильный эфиръ кипитъ при—21°, мэтило-этильный—при +11°, этильный (обыкновенный) эфиръ — при +34° и пр. Въ ароматическихъ рядахъ, напротивъ, эфиры кипятъ при температурѣ болѣе высокой чѣмъ алкоголи.

Окисляясь, эфиры производятъ, на сколько это извѣстно, тѣ же альдегиды и кислоты, которыя при тѣхъ же условіяхъ образуются изъ ихъ алкоголей. При замѣщеніи кислорода эфира двумя одноатомными паями, частица его распадается на двѣ. Такимъ образомъ, частица этильнаго эфира, съ хлороводородомъ — или частица амило-этильнаго эфира, съ іодистымъ фосфоромъ, даютъ: первая — $2C_2H_5Cl$, вторая — $C_5H_{11}J$ и C_2H_5J (ср. § 18).

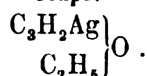
При дѣйствіи, на предѣльные эфиры, хлора или брома, водородъ радикаловъ можетъ замѣщаться галоидомъ пай за пай. Непредѣльные эфиры могутъ вступать и въ прямыя соединенія, напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Br_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_5Br_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Эфиры бо́льшей непредѣльности могутъ принимать и бо́льшее число паевъ галоида. Наконецъ, непредѣльные эфиры, заключающіе остатокъ частицы углеводородовъ C_nH_{2n-2}, способныхъ вымѣнивать свой водородъ на металлъ, могутъ удерживать и это послѣднее свойство. Такой случай представляетъ непредѣльный

смѣшанный эфиръ $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (пропаргило-этильный эфиръ Liebermann'а), содержащій остатокъ аллилена и дающій, съ амміакальнымъ растворомъ азотнокислаго серебра, бѣлый кристаллическій осадокъ серебрянаго производнаго:

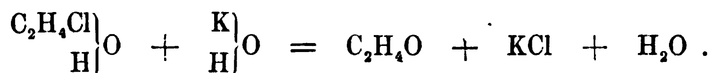
Серебряное производное аллилена.	Серебряное производное эфира.
C_3H_3Ag	 $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

б) Эфиры двуатомныхъ алкоголей.

Эфиры R''O двуатомныхъ алкоголей. 210. Тѣла, представляющія простѣйшій случай соединенія двуатомнаго радикала съ кислородомъ, — отвѣчающія вообще формулѣ R''O, гдѣ R'' представляетъ радикалъ какого либо гликола — называются обыкновенно окисями этихъ радикаловъ. Такимъ образомъ, существуютъ: окись этилена C_2H_4O, окись пропилена C_3H_6O и проч. — Такъ какъ для углеводородовъ C_nH_{2n} возможны различные случаи химическаго строенія, то для каждой формулы C_nH_{2n} можно предвидѣть a priori бо̀льшее или меньшее число изомеровъ, изъ которыхъ, казалось бы, каждый долженъ соотвѣтствовать особому гликолу. Тѣла, изомерныя съ окисями радикаловъ C_nH_{2n}, извѣстны на самомъ дѣлѣ, но, какъ кажется, гликоловъ, имъ отвѣчающихъ, не существуетъ. Въ то же время, тѣла эти такъ рѣзко отличаются отъ эфировъ извѣстныхъ уже гликоловъ, и обладаютъ на столько характеристичными особенностями, что удобнымъ представляется отдѣлить ихъ въ особую группу (см. § 213 альдегиды и кетоны).

Есть, впрочемъ, одинъ фактъ, указывающій на возможность полученія изомерныхъ окисей, соотвѣтствующихъ изомернымъ двуатомнымъ алкоголямъ: это — существованіе тѣла $C_6H_{12}O$, названнаго псейдогексильной окисью. Тѣло это получено дѣйствіемъ влажной окиси серебра на дву-іодгидратъ діаллила $C_6H_{12}J_2$ (Wurtz) и относится вѣроятно къ дигидрату діаллила (см. § 144) такъ же, какъ окись гексилена къ гексилен-гликолу.

Общій способъ полученія эфировъ гликоловъ, или окисей углеводородовъ C_nH_{2n}, заключается въ дѣйствіи сухой ѣдкой щелочи, напр., KHO, на хлоргидрины гликоловъ (ср. §§ 160 и 145):



$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4O + KCl + H_2O .$$

Для нѣкоторыхъ радикаловъ, они могутъ происходить и изъ другихъ производныхъ, такъ, напр., дѣйствіемъ сухаго ѣдкаго кали на двууксусный діамиленный эфиръ получается окись діамилена $C_{10}H_{20}O$ (Bauer, ср. примѣч. на стр. 238).

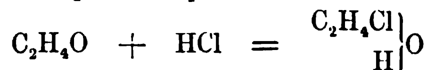
Особый и интересный фактъ образованія окисла типа $R''O$, представляетъ случай распаденія такъ называемаго салициловаго ангидрида (собственно — ангидридо-гидрата) при сухой перегонкѣ (Limpricht, Märker), при чемъ образуется:

Окись фенилена.

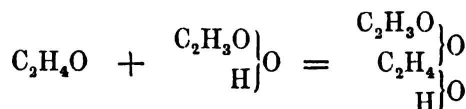
$$C_6H_4O\ ,$$

—тѣло, котораго химическія отношенія остаются не изслѣдованными. Реакція эта напоминаетъ образованіе фенола изъ салициловой кислоты, и — его смѣшанныхъ эфировъ изъ эфировъ той же кислоты (ср. § 208).

Наиболѣе извѣстнымъ представителемъ будетъ здѣсь окись этилена C_2H_4O = (вѣроятно) $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ (ср. § 108), представляющая летучую, безцвѣтную жидкость легче воды, способную смѣшиваться съ нею во всѣхъ отношеніяхъ, и кипящую при $+13{,}5°$. Она не соединяется съ двусѣрнистокислыми щелочами (отличіе отъ альдегидовъ и кетоновъ); съ PCl_5 — даетъ хлористый этиленъ $C_2H_4Cl_2$, при нагрѣваніи съ водою — гликолъ; при дѣйствіи выдѣляющагося водорода (амальгамы Na и воды) переходитъ, какъ и ея изомеръ — альдегидъ — въ этильный алкоголь; съ Br она соединяется, производя красное кристаллическое тѣло $(C_2H_4O)_2Br_2$. — Замѣчательно стремленіе окиси этилена къ образованію сложныхъ эфировъ гликола и, выражающаяся при этомъ, подвижность ея кислорода. Она не только соединяется съ кислотами или ихъ ангидридами прямо

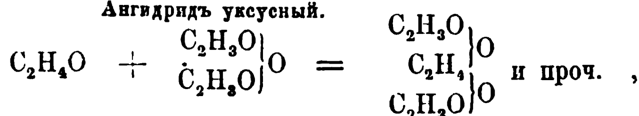


$$C_2H_4O + HCl = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O$$



$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\\}O\end{matrix}$$

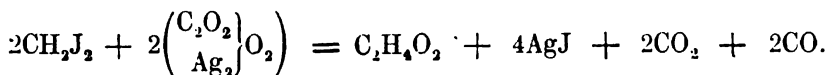
Ангидридъ уксусный.



$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\\}O\end{matrix}\ \text{и проч.}\ ,$$

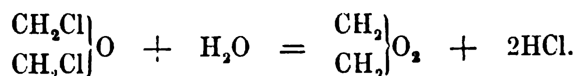
но даже осаждаетъ изъ солей гидраты слабыхъ металлическихъ основаній, напр., магнезію, глинеземъ, окись желѣза и проч. Окись этилена соединяется также съ амміакомъ, производя гидратамины (см. ниже); кислородъ окиси этилена съ водородомъ амміака даетъ тогда водяной остатокъ, при чемъ образуется одноатомная группа $[(C_2H_4)''(HO)']'$.

Эфиры двуатомныхъ алкоголей съ нѣсколькими радикалами въ частицѣ. 211. Эфиры двуатомныхъ алкоголей формулы $\left.\begin{matrix}R''\\R''\end{matrix}\right\}O_2$ почти не извѣстны. Сюда относятся, быть можетъ, діоксимэтиленъ $C_2H_4O_2$ (Бутлеровъ), діоксиэтиленъ $C_4H_8O_2$ (Wurtz) и изомерная съ послѣднимъ этилено-этилиденная окись (Wurtz). Первое изъ этихъ тѣлъ получено въ реакціи іодистаго мэтилена съ щавелевокислымъ серебромъ:



$$2CH_2J_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2\right) = C_2H_4O_2 + 4AgJ + 2CO_2 + 2CO.$$

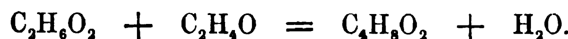
Оно происходитъ также при дѣйствіи воды на охлоренный мэтильный эфиръ—вѣроятно, въ силу обмѣна:



$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}O + H_2O = \left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2HCl.$$

Этотъ послѣдній случай образованія и способность діоксимэтилена производить, при дѣйствіи іодистаго фосфора, іодистый мэтиленъ т. е. распадаться на двѣ частицы—говорятъ въ пользу формулы $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Діоксимэтиленъ происходитъ также при нагрѣваніи гликоло- или дигликоло-кислыхъ солей съ сѣрной кислотой (Heintz). Между тѣмъ какъ группы (CO,HO) подвергаются разрушенію, остатки $CH_2(OH)$ отъ 2-хъ частицъ гликолокислаго калія или остатокъ $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ дигликоловой кислоты служатъ здѣсь, какъ видно, для образованія діоксимэтилена.

Діокси-этиленъ полученъ отнятіемъ брома, при дѣйствіи ртути, изъ упомянутаго выше бромистаго соединенія окиси этилена, а этилено-этилиденная окись приготовлена нагрѣваніемъ уксуснаго альдегида съ гликоломъ:



$$C_2H_6O_2 + C_2H_4O = C_4H_8O_2 + H_2O.$$

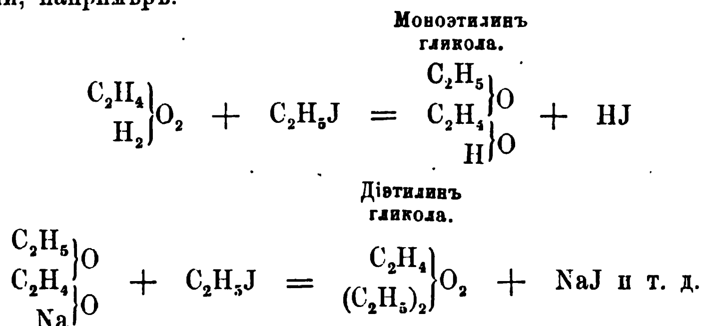
Что касается діоксиэтилена, то нельзя еще утверждать положительно, чтобъ его раціональная формула была $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O_2$.

Діоксиэтиленъ представляетъ твердое, бѣлое, летучее вещество, плавящееся и кипящее около 100°, но легко возгоняющееся и при болѣе низкой температурѣ. Онъ одаренъ особымъ, характеристическимъ, ѣдкимъ запахомъ. Діоксиэтиленъ жидкость пахнущая слабо, застывающая въ кристаллы около + 9° и кипящая при 102°, а окись этилено-этилиденная также имѣетъ видъ жидкости, пріятно пахнетъ и кипитъ около 82°.—Съ растворомъ щелочей (известковой, баритовой водою), діоксиметиленъ даетъ, послѣ нѣсколькихъ минутъ кипяченія, муравейнокислую соль и особое сложное сахароподобное вещество (мэтиленитанъ ср. § 242), при чемъ растворъ, даже при употребленіи весьма малыхъ количествъ діоксимэтилена, въ извѣстный моментъ, вдругъ окрашивается въ желтый цвѣтъ и теряетъ ѣдкій запахъ діоксимэтилена.

Съ амміакомъ, діоксимэтиленъ, подобно альдегидамъ (ср. § 219), вступаетъ легко въ двойное разложеніе, сопровождающееся выдѣленіемъ тепла и образованіемъ воды и щелочи (гексамэтиленаминъ, Бутлеровъ):

$$3C_2H_4O_2 + 4NH_3 = C_6H_{12}N_4 + 6H_2O.$$

Эфиры, заключающіе радикалы дву- и одно-атомныхъ алкоголей вмѣстѣ, могутъ быть вообще получаемы двойными разложеніями; напримѣръ:



Моноэтилинъ гликола.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_5J = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + HJ$$

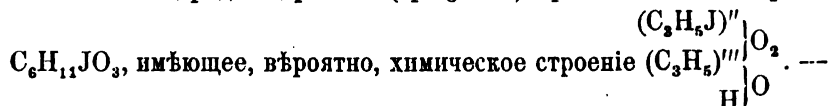
Діэтилинъ гликола.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + NaJ \text{ и т. д.}$$

в) Эфиры трехатомныхъ и многоатомныхъ алкоголей.

Эфиры съ трех- и болѣе-атомнымъ алкогольнымъ радикаломъ въ частицѣ. 2ł2. Какъ представитель одной изъ болѣе простыхъ

формъ извѣстенъ здѣсь, собственно такъ называемый, эфиръ глицерина $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O_3$ — жидкость, способная улетучиваться безъ разложенія и образующаяся дѣйствіемъ ѣдкаго кали на особое сложное ангидридо-гидратное (ср. § 242) производное глицерина

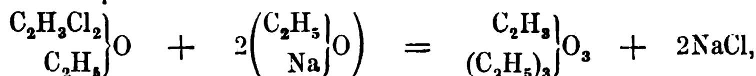


$C_6H_{11}JO_3$, имѣющее, вѣроятно, химическое строеніе $\left.\begin{matrix}(C_3H_5J)''\\(C_3H_5)'''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O\end{matrix}$. —

Между эфирами, содержащими трехатомные и одноатомные алкогольные радикалы, замѣчательно существованіе тѣла $\left.\begin{matrix}CH'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$ (Kay и Williamson), представляющаго этилинъ не извѣстнаго и едва ли существующаго самостоятельно, простѣйшаго трехатомнаго алкоголя $CH(HO)_3$. Эфиръ этотъ имѣетъ видъ жидкости, кипящей около 145°, и получается двойнымъ разложеніемъ алкоголята натрія $C_2H_5(NaO)$ съ хлороформомъ $CHCl_3$. — Далѣе, извѣстны производныя пропил-глицерина, въ которыхъ, вмѣсто части или всего воднаго водорода, стоитъ этилъ. Изъ нихъ отнесется къ описываемому отдѣлу тріэтилинъ $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\3(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_3$. — Полученіе этихъ веществъ, основывается на двойномъ разложеніи хлоргидриновъ глицерина (см. § 160) съ алкоголятомъ натрія.

Подобныя вещества, какъ кажется, могутъ также образоваться двойными разложеніями галоидопроизводныхъ одноатомныхъ эфировъ; напримѣръ:

Охлоренный этильный эфиръ.

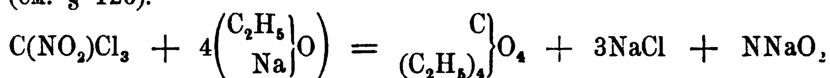


$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + 2NaCl,$$

(Lieben и Bauer).

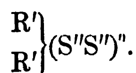
Эфиры трехатомныхъ алкоголей формы $\left.\begin{matrix}R'''O\\R'''O\end{matrix}\right\}O$ должны явиться ангидридами одноатомныхъ кислотъ (см. § 227), а ангидриды формы $\left.\begin{matrix}R'''O\\R'\end{matrix}\right\}O$ — сложными эфирами (см. § 232), если только въ группѣ $(R'''O)'$ свободная единица сродства принадлежитъ окисленному паю угля. Прямыхъ переходовъ отъ трехатомныхъ алкоголей къ такимъ ангидридамъ, однако же, не извѣстно.

Эфиры алкоголей болѣе чѣмъ трехатомныхъ почти вовсе не изслѣдованы. Изъ тѣхъ, которые заключаютъ одноатомные алкогольные радикалы и одинъ многоатомный, извѣстенъ только эфиръ $\left.\begin{matrix}C^{iv}\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$. Это вещество, особенно интересное по простотѣ своего состава, отвѣчаетъ не извѣстному гидрату угля $\left.\begin{matrix}C\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$. Оно получено (Basset) дѣйствіемъ алкоголята натрія на хлорпикринъ (см. § 126):



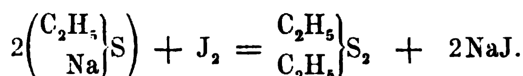
и представляетъ жидкость легче воды, кипящую около 160°.

Тіо-эфиры и галоидныя производныя эфировъ. 213. Тіо-эфиры относятся къ эфирамъ также, какъ меркаптаны къ алкоголямъ, т. е. роль, принадлежащую въ эфирахъ кислороду, принимаетъ на себя, въ тіо-эфирахъ, сѣра, дѣйствующая въ этомъ случаѣ двумя единицами сродства.—И здѣсь, какъ у меркаптановъ, сѣра вноситъ въ вещества характеристическую черту — свою способность прямо присоединять кислородъ, объясняющуюся способностью пая сѣры дѣйствовать вообще, не только двумя, но также четырьмя и шестью единицами сродства. — Далѣе, кромѣ тіо-эфировъ, прямо соотвѣтствующихъ, по количеству сѣры, эфирамъ, существуютъ еще такіе, гдѣ сѣры содержится вдвое болѣе. Послѣдніе, по отношенію къ тіо-эфирамъ съ меньшимъ количествомъ сѣры, представляютъ то же, что перекиси [1]) по отношенію къ окисямъ. Такъ какъ въ соединеніяхъ строенія $\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}S_2$ и т. п. два пая сѣры, очевидно, не могутъ быть связаны въ частицѣ сродствомъ одноатомныхъ радикаловъ, то приходится принять, что здѣсь также, какъ и въ многосѣрнистыхъ соединеніяхъ водорода и одноатомныхъ металловъ, паи сѣры непосредственно соединены между собою:



[1]) **Перекиси алкогольныхъ радикаловъ не извѣстны: опыты (Brodie) дали еще только намекъ на существованіе перекиси этилена, но за то есть перекиси радикаловъ кислотныхъ (окси-углеводородныхъ) (см. § 230). Двусѣрнистые тіо-эфиры являются, до извѣстной степени, аналогами перекисей.**

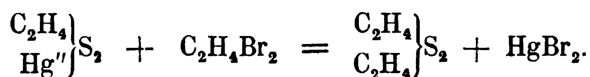
Такое воззрѣніе подтверждается превращеніемъ этихъ частицъ въ меркаптаны (см. § 157), при чемъ онѣ распадаются на двое, — и образованіемъ ихъ изъ меркаптидовъ при дѣйствіи іода (Kekulé и Linnemann):



$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}S\right) + J_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2NaJ.$$

Тіо-эфиры приготовляются обыкновенно двойными разложеніями, которыя соотвѣтствуютъ употребляемымъ для полученія меркаптановъ, но при которыхъ, вмѣсто сульфгидрата, берется сѣрнистый (или многосѣрнистый) металлъ. Тіо-эфиръ, происходящій такимъ образомъ, бываетъ односѣрнистый, если взять одно сѣрнистый металлъ и—двусѣрнистый, при употребленіи многосѣрнистаго металла. Нѣкоторые тіо-эфиры могутъ происходить также при окисленіи меркаптановъ. Для одноатомныхъ радикаловъ приготовлены, напр, двойными разложеніями: сѣрнистый мэтилъ $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}S$, сѣрнистый этилъ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$, сѣрнистый амилъ $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S$, сѣрнистый аллилъ $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$ (летучее масло чеснока) и проч; сѣрнистый фенилъ $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S$ получается вмѣстѣ съ тіофеноломъ (фенилмеркаптаномъ) при дѣйствіи сѣрнистаго фосфора на фенолъ или при сухой перегонкѣ фенилмеркаптидовъ (Kekulé ср. § 157). Двусѣрнистый этилъ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$ можетъ получиться или изъ меркаптида, дѣйствіемъ іода, или двойнымъ разложеніемъ, а двусѣрнистый фенилъ приготовленъ окисленіемъ соотвѣтствующаго меркаптана (см. § 157). Соединенія эти вообще представляютъ непріятно-пахнущія, летучія жидкости, а высшіе гомологи, — напр., сѣрнистый цетилъ — тверды и кристалличны.

Изъ числа тіо-эфировъ двуатомныхъ радикаловъ извѣстны преимущественно сѣрнистыя соединенія этилена: C_2H_4S и $(C_2H_4)_2S_2$ (Löwig и Weidmann, Krafts, Husemann). Оба они тверды; первое аморфно и получается двойными разложеніями, второе — кристалличное — образуется изъ перваго при нагрѣваніи, и можетъ также быть получено чистымъ двойнымъ разложеніемъ изъ ртутнаго соединенія этиленнаго меркаптана (Husemann):



$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\Hg''\end{matrix}\right\}S_2 + C_2H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}S_2 + HgBr_2.$$

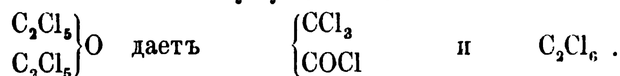
Для многоатомныхъ радикаловъ, разумѣется, должны быть возможны и такія соединенія, гдѣ содержатся кислородъ и сѣра вмѣстѣ, но фактовъ сюда относящихся еще не достаетъ.

Характеристичное, для тіо-эфировъ, присоединеніе кислорода совершается при дѣйствіи окисляющихъ реагентовъ. Смотря по натурѣ реагента и тіо-эфира, а также и по обстоятельствамъ реакціи, кислорода присоединяется одинъ или два пая. Такъ, напр., изъ сѣрнистаго мэтила или сѣрнистаго этила происходятъ или окиси $(CH_3)_2SO$, $(C_2H_5)_2SO$, или двуокиси (сульфоны) $(CH_3)_2SO_2$, $(C_2H_5)_2SO_2$ (v. Oefele, А. Зайцевъ). Галоиды, напр., бромъ, также могутъ быть присоединяемы тіо-эфирами. Такія реакціи присоединенія имѣютъ мѣсто, не только для тіо-эфировъ съ одноатомными радикалами, но также и для тіо-эфировъ этиленныхъ. — Параллельно сѣрнистымъ соединеніямъ могутъ быть получаемы, соотвѣтствующими реакціями, соединенія селенистыя и теллуристыя.

Что касается галоидныхъ производныхъ эфировъ, то они довольно легко образуются прямымъ замѣщеніемъ. Однако всегда бываетъ трудно раздѣлить другъ отъ друга одновременно происходящіе продукты различныхъ степеней замѣщенія. При этомъ до сихъ поръ удавалось получать только вещества, содержащія четное число паевъ галоида, напр. $C_4H_8Cl_2O$, $C_4H_6Cl_4O$ и т. д., и наконецъ даже $C_4Cl_{10}O = (C_2Cl_5)_2O$ (Malaguti). Образующійся сначала, выше приведенный, двухлоренный этильный эфиръ (относительно мэтильнаго эфира см. § 211) содержитъ оба пая хлора въ одномъ и томъ же радикалѣ этилѣ, что доказывается превращеніями этого тѣла (Lieben, срав. § 128). Сообразно съ этимъ двухлоренному этильному эфиру слѣдуетъ дать формулу $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$,

въ которой радикалъ $(C_2H_3Cl_2)'$, вѣроятно имѣетъ строеніе $=\left\{\begin{matrix}CH_3\\CCl_2\end{matrix}\right.$.

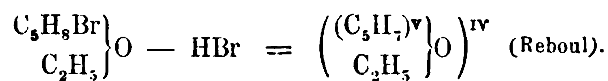
Продукты высшаго замѣщенія претерпѣваютъ иногда, при нагрѣваніи, интересныя распаденія; напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_5\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O \text{ даетъ } \left\{\begin{matrix}CCl_3\\COCl\end{matrix}\right. \text{ и } C_2Cl_6.$$

Галоидныя производныя эфировъ (кислородныхъ) могутъ иногда терять, подъ вліяніемъ щелочей, галоидоводородную кислоту,

доставляя, такимъ образомъ, возможность производить эфиры непредѣльные, или переходить, отъ однихъ непредѣльныхъ содержащихъ галоидъ эфировъ, къ эфирамъ непредѣльности бо́льшей; напримѣръ:



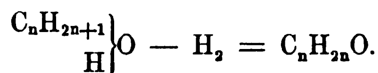
$$\left.\begin{matrix} C_5H_8Br \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O - HBr = \left(\left.\begin{matrix} (C_5H_7)^{v} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O\right)^{IV} \text{ (Reboul).}$$

Замѣщеніе водорода галоидами удается также и въ тіо-эфирахъ.

ВОСЬМАЯ ГРУППА.

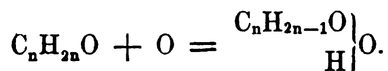
Альдегиды и кетоны.

Общая характеристика альдегидовъ и кетоновъ. 214. Кромѣ собственно такъ называемыхъ окисей двуатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ R″O, существуетъ многочисленный классъ веществъ изомерныхъ съ ними, но характеризуемыхъ особыми свойствами и находящихся въ особыхъ опредѣленныхъ отношеніяхъ къ одноатомнымъ алкоголямъ и кислотамъ. — Одни изъ этихъ веществъ, называемыя альдегидами, происходятъ изъ алкоголей первичныхъ, выдѣленіемъ двухъ паевъ водорода подъ вліяніемъ слабаго окисленія; напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right\}O - H_2 = C_nH_{2n}O.$$

Альдегиды имѣютъ способность, окисляясь далѣе, присоединять пай кислорода и превращаться въ кислоту (ср. § 131):



$$C_nH_{2n}O + O = \left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Вещества другаго рода, извѣстныя подъ именемъ кетоновъ, могутъ также, кромѣ другихъ способовъ ихъ образованія, получаться выдѣленіемъ H_2 при окисленіи алкоголей вторичныхъ. Окисляясь, частица кетоновъ не соединяется съ O просто, подобно частицѣ альдегидовъ, а распадается и образуетъ кислоты одноатомныя.

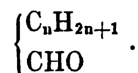
Какъ альдегиды, такъ и кетоны могутъ присоединять выдѣляющійся водородъ и переходить въ тѣ алкоголи, изъ которыхъ они произошли (ср. § 132), т. е. альдегиды въ первичные —, а кетоны во вторичные алкоголи. И альдегиды и кетоны не имѣютъ рѣзко выраженнаго ангидриднаго характера: они не соединяются съ водою прямо, какъ это дѣлаютъ окиси двуатомныхъ алкоголь-

ныхъ радикаловъ (см. § 210), хотя и способны, соединяясь съ нѣкоторыми веществами, производить гидратныя тѣла.

Описанные признаки и отношенія достаточно обнаруживаютъ аналогію между альдегидами и кетонами, указывая, въ то же время, на существованіе характеристическихъ отличій между тѣми и другими. Къ такому же заключенію ведутъ, какъ ниже будетъ показано, и различные другіе признаки.

Химическое строеніе альдегидовъ и кетоновъ. 215. Аналогія альдегидовъ и кетоновъ, съ одной стороны, и различіе ихъ, съ другой — выражаются и въ химическомъ строеніи ихъ частицъ Судить объ этомъ строеніи съ достаточною основательностью можно по нѣкоторымъ способамъ образованія и превращеніямъ этихъ веществъ.

При дѣйствіи на альдегиды хлора, они вымѣниваютъ пай водорода на галоидъ и переходятъ въ хлорангидриды кислотъ. Наоборотъ, есть примѣры полученія бензойнаго альдегида (масла горькихъ миндалей) замѣщеніемъ хлора водородомъ въ хлорангидридѣ бензойномъ (хлористомъ бензоилѣ), при дѣйствіи на послѣдній водородистой мѣди (Chiozza) или амальгамы натрія и сухаго хлороводорода (Lippmann), или,—если хлоръ хлорангидрида замѣстить ціаномъ и въ образовавшемся ціанангидридѣ (ціанистомъ бензоилѣ) обмѣнить ціанъ на водородъ, что происходитъ при дѣйствіи цинка и слабой соляной кислоты (Kolbe). Между тѣмъ извѣстно, что хлорангидриды представляютъ простой радикалъ кислоты въ соединеніи съ хлоромъ, или — что все равно — они суть продукты обмѣна водянаго остатка кислотъ на хлоръ (ср. §§ 163 и 166). Сообразно этому приходится разсматривать альдегиды какъ водородистыя соединенія простаго радикала одноатомныхъ кислотъ, который, какъ извѣстно, состоитъ изъ углеводородной группы (алькогольнаго радикала) и группы CO. Углеродный пай этой послѣдней соединенъ въ кислотѣ непосредственно съ водянымъ остаткомъ, а въ галоидангидридахъ — съ галоидомъ; онъ же, очевидно, долженъ быть соединенъ въ альдегидахъ съ паемъ водорода. Такимъ образомъ становится ясно, что альдегиды заключаютъ алкогольный радикалъ въ соединеніи съ группою $(CHO)'$ — радикаломъ муравейной кислоты (см. § 165), и слѣдовательно общая формула предѣльныхъ альдегидовъ будетъ:



$$\begin{cases} C_nH_{2n+1} \\ CHO \end{cases}.$$

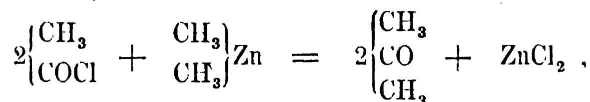
*

Правда, частица альдегидовъ отличается значительной подвижностью нѣкоторыхъ элементарныхъ составныхъ частей своихъ (см. § 218). Подвижность эта выражается, напр., въ легкости, съ которою водородъ группы CHO переходитъ, при окисленіи альдегида — образованіи изъ него кислоты — въ водяной остатокъ; она же придаетъ альдегидамъ способность подвергаться нѣкоторымъ реакціямъ, похожимъ на тѣ, которыя свойственны гидратамъ или непредѣльнымъ тѣламъ, — но разсматривать альдегиды, какъ непредѣльные гидраты $\begin{cases} C_nH_{2n+1} \\ C \\ H \end{cases} O$, значило бы отказаться отъ возможности объяснять и рѣзкое отличіе ихъ, по химическимъ свойствамъ, отъ метамерныхъ съ ними непредѣльныхъ алкоголей (напр., пропіоновый альдегидъ отъ аллильнаго алкоголя), и сходство ихъ съ кетонами. Притомъ, гидраты вообще, при дѣйствіи PCl_5, вымѣниваютъ водяной остатокъ на пай хлора, а въ альдегидахъ, какъ и въ кетонахъ, при дѣйствіи того же реагента, происходитъ замѣщеніе пая кислорода двумя паями хлора; уксусный альдегидъ даетъ при этомъ хлористый этилиденъ $C_2H_4Cl_2$ соединеніе, тожественное съ одноохлореннымъ хлористымъ этиломъ и только изомерное съ хлористымъ этиленомъ (см. § 119). Бензойный альдегидъ, при обработкѣ пятихлористымъ фосфоромъ, переходитъ въ хлоробензолъ $C_7H_6Cl_2 = \begin{cases} C_6H_5 \\ CHCl_2 \end{cases}$ (одинъ изъ двуохлоренныхъ толуоловъ).

Въ пользу принятой выше раціональной формулы альдегидовъ говоритъ и указанное уже (§ 168) образованіе ихъ, подобное происхожденію кетоновъ, при сухой перегонкѣ солей. Соль, дающая сама по себѣ кетонъ, производитъ альдегидъ, если она взята въ смѣси съ частичнымъ количествомъ муравейнокислой соли. Но эта послѣдняя, какъ извѣстно, содержитъ пай водорода на томъ мѣстѣ, на которомъ въ высшихъ кислотахъ стоитъ алкогольный радикалъ R'; и если двѣ частицы высшей кислоты даютъ $\begin{cases} R' \\ CO \\ R' \end{cases}$ (кетонъ), то вполнѣ естественно, что смѣсь частицы соли этой кислоты съ частицей муравейнокислой соли можетъ дать $\begin{cases} R' \\ CHO \end{cases}$ (альдегидъ).

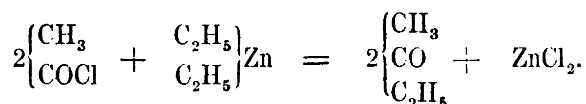
Что кетоны, въ свой чередъ, суть соединенія алкогольныхъ радикаловъ съ группою СО — въ этомъ едва ли можно сомнѣваться, если принять во вниманіе общій, чистый, синтетическій способъ образованія ихъ, при дѣйствіи кислотныхъ хлорангидридовъ на цинковыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ (Freund); напримѣръ:

Хлористый ацетилъ.



$$2\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}Zn = 2\begin{cases}CH_3\\CO\\CH_3\end{cases} + ZnCl_2,$$

или

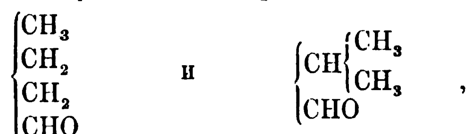


$$2\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}Zn = 2\begin{cases}CH_3\\CO\\C_2H_5\end{cases} + ZnCl_2.$$

Такимъ образомъ, причина аналогіи и различій, существующихъ между альдегидами и кетонами, объясняется химическимъ ихъ строеніемъ. Первые представляютъ алкогольный радикалъ и пай водорода, связанные группой СО, вторые — два алкогольныхъ радикала (различныхъ или тожественныхъ), соединенныхъ тою же группою; первые могутъ получаться при дѣйствіи хлорангидрида на металлическое соединеніе водорода, вторые—при вліяніи его на металлическое соединеніе алкогольнаго радикала. — Кетоны являются, такимъ образомъ, альдегидами, въ которыхъ водородъ замѣщенъ алкогольнымъ радикаломъ, и, параллельно этому, вторичные алкоголи, производящіе при окисленіи кетоны, отличаются отъ первичныхъ, дающихъ альдегиды, тѣмъ, что содержатъ такой же радикалъ вмѣсто одного пая водорода. Мало того, водородъ группы СНО въ альдегидахъ, при дѣйствіи натрія, можетъ быть замѣщенъ имъ, и получаемый продуктъ даетъ съ алкогольнымъ галоидангидридомъ кетонъ (Олевинскій). Ясно, что результатъ этой послѣдней реакціи представляетъ фактически замѣщеніе водорода въ альдегидѣ алкогольнымъ радикаломъ.

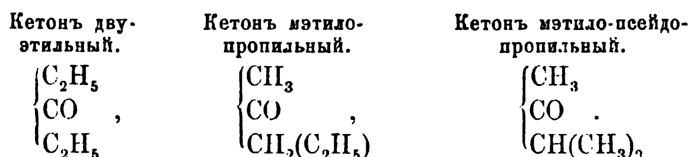
Изомерія альдегидовъ и кетоновъ. 216. Кромѣ изомеріи альдегидовъ съ кетонами и другими различными окислами двуатомныхъ углеводородныхъ радикаловъ, и кромѣ метамеріи ихъ съ непредѣльными одноатомными алкоголями, мыслимы и случаи изомеріи альдегидовъ между собою. Для каждаго альдегида характеристично присутствіе въ частицѣ группы СНО, слѣдовательно изомерія альдегидовъ можетъ зависѣть, какъ и изомерія

соотвѣтствующихъ имъ кислотъ, отъ изомеріи алкогольныхъ радикаловъ, соединенныхъ съ этою группою, а случаи изомеріи алкогольныхъ радикаловъ уже знакомы читателю изъ предыдущаго. — Фактовъ сюда относящихся, до сихъ поръ, къ сожалѣнію, еще не открыто, но ясно, что по числу изомерныхъ алкоголей теоретически возможны: одинъ альдегидъ пропіоновый, два бутириновыхъ альдегида—



—четыре альдегида валеріановыхъ, гдѣ въ соединеніи съ CHO заключается или нормальный бутилъ, или первичный псейдобутилъ, или вторичный бутилъ, или, наконецъ, третичный бутилъ и т. д. — Далѣе понятно также, что если эти альдегиды существуютъ, то каждый изъ нихъ долженъ превращаться окисленіемъ въ соотвѣтствующую кислоту; напр., бутириновый — въ бутириновую кислоту, изобутириновый — въ изобутириновую [1]) кислоту (см. §§ 131 и 172) и т. д.

Что касается кетоновъ, то ясно, что и они могутъ быть изомерны между собою, и что ихъ изомерія должна условливаться различіемъ алкогольныхъ радикаловъ, связываемыхъ группою CO. Различіе это можетъ быть двухъ родовъ: или кетонъ заключаетъ радикалы различнаго состава, или составъ радикаловъ одинаковъ, но они не тожественны, а только изомерны между собою. Такимъ образомъ, для формулы $C_5H_{10}O$ мыслимы три кетона:



Между первымъ изъ этихъ кетоновъ и двумя остальными будетъ существовать различіе перваго рода; между вторымъ и третьимъ кетонами — различіе втораго рода. Для кетоновъ болѣе

[1]) Образованіе этого альдегида при окисленіи изобутильнаго алкоголя (псейдопропилкарбинола) и его превращеніе въ изобутириновую кислоту подъ вліяніемъ окиси серебра теперь уже фактически установлено.

сложныхъ, число изомеровъ будетъ, разумѣется, значительно больше: для формулы $C_7H_{14}O$ являются, напр., возможными, кромѣ изомеровъ, отличающихся различнымъ составомъ радикаловъ, три изомера всѣ содержащіе радикалъ C_3H_7 = Pr (пропилъ) или Ps.pr. (псейдопропилъ):

Двупропильный кетонъ.	Пропило-псейдопропильный кетонъ.	Дву-псейдопропильный кетонъ.
$\begin{cases} Pr. \\ CO \\ Pr. \end{cases}$	$\begin{cases} Ps.pr. \\ CO \\ Pr. \end{cases}$	$\begin{cases} Ps.pr. \\ CO \\ Ps.pr. \end{cases}$

Если обращать вниманіе только на отношеніе кетоновъ къ альдегидамъ, принимая первые, какъ это дѣлалъ еще Gerhardt, за соединенія кислотныхъ радикаловъ съ алкогольными, — вторые за соединенія кислотныхъ радикаловъ съ паемъ водорода, и если оставить въ сторонѣ химическое строеніе этихъ радикаловъ, то кетоны, имѣющіе въ сущности одинаковое химическое строеніе, могутъ показаться на первый взглядъ различными. Такой случай будетъ имѣть мѣсто, напр., для кетона, приготовляемаго дѣйствіемъ хлористаго ацетила на цинк-амилъ или дѣйствіемъ хлористаго капроила (хлорангидрида капроновой кислоты, приготовленной синтетически изъ ціанистаго амила) на цинк-мэтилъ. Первый изъ нихъ является ацетилъ-амиломъ $\begin{cases} C_2H_3O \\ C_5H_{11} \end{cases}$, второй — капроилъ-мэтиломъ $\begin{cases} C_6H_{11}O \\ CH_3 \end{cases}$, но это кажущееся различіе исчезаетъ, какъ скоро будетъ взято въ разсчетъ, что въ ацетилѣ заключается мэтилъ, а въ капроилѣ (обыкновенномъ) тотъ же амилъ, какъ и въ цинк-амилѣ. Два различные съ перваго взгляда тѣла оба становятся тогда кетономъ мэтило-амильнымъ $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_5H_{11} \end{cases}$, или — что все равно — $\begin{cases} C_5H_{11} \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$, и различіе ихъ представляется возможнымъ въ такомъ только случаѣ, когда допустятъ, что двѣ единицы сродства группы CO'' дѣйствуютъ не одинаково. Между тѣмъ, для принятія такой ипотезы, еще нѣтъ достаточныхъ основаній. Совершенно то же самое можно сказать и о другихъ кетонахъ, напр., о мэтилэтильномъ кетонѣ $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}$,

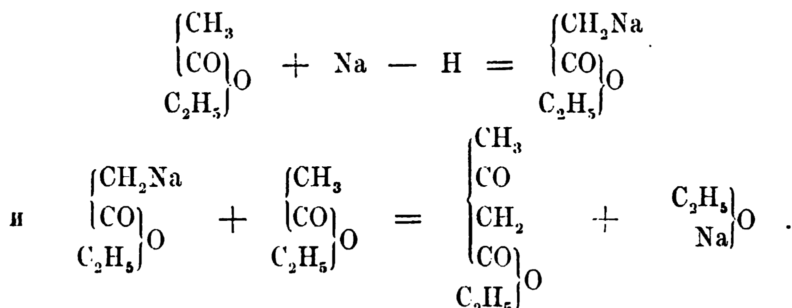
который можетъ быть приготовленъ какъ дѣйствіемъ хлористаго пропіонила на цинк-мэтилъ, такъ и дѣйствіемъ хлористаго ацетила на цинк-этилъ. Въ самомъ дѣлѣ, тщательное сравненіе двухъ образцовъ мэтиламильнаго кетона, полученнаго двумя различными упомянутыми выше способами, также какъ и сравненіе подобныхъ образцовъ мэтил-этильнаго кетона, показало, что какъ тотъ, такъ и другой кетоны, не смотря на различіе въ способахъ полученія, всегда и вполнѣ тожественны (Поповъ).

Способы образованія альдегидовъ и кетоновъ. 217. Кромѣ общихъ способовъ образованія альдегидовъ и кетоновъ, упомянутыхъ выше, существуютъ еще и другіе, болѣе частные способы. Такъ, гликолъ, подъ отнимающимъ воду вліяніемъ хлористаго цинка, производитъ альдегидъ уксусный (Wurtz); тотъ же альдегидъ можетъ образоваться при сильномъ нагрѣваніи бромистаго этилена съ водою (Carius), при чемъ выдѣляется 2HBr. Въ томъ и другомъ случаѣ происходитъ, повидимому, перемѣщеніе паевъ водорода — превращеніе группы $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ въ группу $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$. Уксусный альдегидъ образуется также при нагрѣваніи бромистаго винила съ уксуснокислымъ серебромъ въ запаянныхъ трубкахъ (Глинскій). Далѣе, альдегиды могутъ получаться при окисленіи нѣкоторыхъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ или ихъ амидныхъ производныхъ: этилидено-молочная кислота и аланинъ (см. § 179) даютъ, такимъ образомъ, уксусный альдегидъ.—Цѣлый рядъ альдегидовъ происходитъ изъ веществъ протеиновыхъ (творожины и т. п.) подъ вліяніемъ окисленія (Guckelberger). Наиболѣе изслѣдованный въ настоящее время непредѣльный альдегидъ ряда $C_nH_{2n-2}O$ — акролеинъ C_3H_4O — образуется не только окисленіемъ аллильнаго алкоголя, но и потерею воды изъ глицерина (см. § 149). — Нѣкоторые непредѣльные альдегиды встрѣчаются иногда въ природѣ въ готовомъ состояніи, или происходятъ при особыхъ превращеніяхъ природныхъ веществъ: ангеликовый альдегидъ заключается въ летучемъ маслѣ римской ромашки (Anthemis nobilis), обыкновенная (лавровая) камфора $C_{10}H_{16}O$, представляющая альдегидъ борнеола и могущая образоваться, окисленіемъ, изъ него или (по свидѣтельству Berthelot) изъ твердаго камфена $C_{10}H_{16}$ — добывается обыкновенно изъ растенія Laurus Camphora. Изъ числа ароматическихъ альдегидовъ $C_nH_{2n-8}O$, куминовый $C_{10}H_{12}O$ составляетъ кислородную часть летучихъ

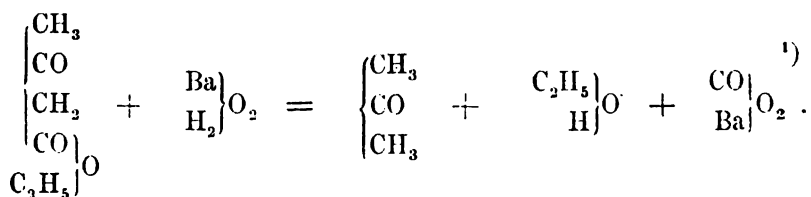
маслъ римскаго тмина (Cuminum cyminum) и водяной цикуты (Cicuta virosa) (Trapp), а еще болѣе непредѣльный коричный альдегидъ C_9H_8O заключается въ коричномъ летучемъ маслѣ. — Бензойный альдегидъ C_7H_6O (летучее масло горькихъ миндалей) — наиболѣе изслѣдованный изъ числа ароматическихъ альдегидовъ, кромѣ способовъ образованія, общихъ для него съ альдегидами предѣльными, представляетъ замѣчательный примѣръ происхожденія раскисленіемъ самой соотвѣтствующей ему кислоты (см. § 175). Онъ часто образуется также при различныхъ превращеніяхъ или разложеніяхъ другихъ ароматическихъ или близкихъ съ ними тѣлъ, напр., при окисленіи кислотъ миндальной и коричной, и т. д. — Изъ горькихъ миндалей онъ получается вслѣдствіе распаденія, находящагося въ нихъ, особаго азотистаго кристаллическаго глюкозида амигдалина. Амигдалинъ встрѣчается также и въ различныхъ частяхъ нѣкоторыхъ другихъ растеній изъ отдѣла яблоковыхъ (Pomaceae) и миндальныхъ (Amygdaleae) — въ листахъ лавровишни (Prunus laurocerasus) и проч. Распаденіе амигдалина можетъ совершаться при дѣйствіи воды и особаго сложнаго тѣла (эмульзина или синаптаза), находящагося обыкновенно въ бѣлкѣ сѣмянъ, содержащихъ амигдалинъ. Въ одно время съ бензойнымъ альдегидомъ, изъ амигдалина происходятъ декстрозъ и синильная кислота. — Наконецъ, для коричнаго альдегида существуетъ синтетическій способъ образованія изъ бензойнаго и уксуснаго альдегида, при содѣйствіи хлороводорода (Bertagnini)—способъ, соотвѣтствующій происхожденію коричной кислоты изъ бензойной (см. § 177).

217а. Кромѣ общихъ, болѣе изслѣдованныхъ способовъ образованія кетоновъ есть еще нѣкоторые другіе, которые, какъ кажется, также могутъ служить отчасти и для общаго примѣненія. Такъ напр., при дѣйствіи окиси углерода на натрій - этилъ можетъ образоваться двуэтильный кетонъ, при чемъ натрій выдѣляется въ свободномъ видѣ (Wanklyn). При нагрѣваніи одноохлореннаго или обромленнаго пропилена съ уксуснокислой окисной ртутью въ запаянныхъ трубкахъ образуется ацетонъ (Linnemann). Соединенія общей формулы $C_nH_{2n-2}O_3$,—которыя образуются, если дѣйствовать сперва натріемъ, потомъ іодангидридами алкогольныхъ радикаловъ на уксуснокислый этилъ, — распадаются, подъ вліяніемъ щелочей, съ образованіемъ кетона, углекислой соли, и этильнаго алкоголя (Geuther, Frankland и Duppa). Реакція эта въ ея простѣйшей формѣ состоитъ, повидимому, въ томъ, что най

водорода въ ацетилѣ замѣщается ацетиломъ (Kolbe) и происходитъ сложный эфиръ особаго ангидридогидрата:



Этотъ послѣдній эфиръ, образующійся при дѣйствіи металлическаго натрія, на уксусный этильный эфиръ, дѣйствіемъ щелочи даетъ ацетонъ (Geuther). Напримѣръ:

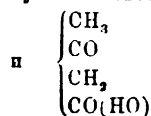
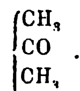


Кромѣ образованія эфира $\left.\begin{matrix}C_2H_2(C_2H_3O)O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ при дѣйствіи натрія на уксусный эфиръ происходятъ и другія реакціи; такъ можно думать, что не только одинъ, а два или всѣ три водородныхъ пая ацетила замѣщаются натріемъ и тогда какъ одинъ пай натрія. быть можетъ, мѣняется далѣе на ацетилъ, на мѣсто остальныхъ паевъ его, при дѣйствіи іодангидридовъ алкоголей, становятся алкогольные радикалы; такимъ образомъ происходятъ болѣе сложные эфиры и кетоны, гомологичные съ вышеприведенными. Если

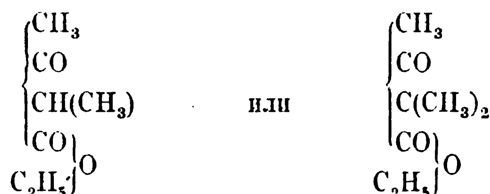
[1]) Если представить себѣ реакцію такъ, что въ уравненіе входитъ не эфиръ, а самъ ангидридогидратъ, то легко замѣтить, что расщепленіе вполнѣ аналогично распаденію уксусной кислоты (Kolbe): $\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}O - CO_2 = CH_4$ —

Ацетилированная уксусная кислота.

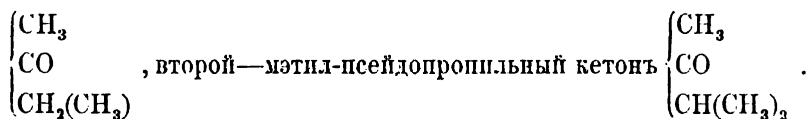
Ацетилированный болотный газъ (ацетонъ).

и  $- CO_2 =$  .

взятъ въ реакцію іодистый мэтилъ, то образуются слѣдующіе эфиры:



Первый изъ нихъ даетъ со щелочами мэтило-этильный кетонъ



Съ іодистымъ этиломъ и другими болѣе сложными іодюрами получаются, понятно, кетоны бо́льшей сложности.

Далѣе, кетоны образуются не только при сухой перегонкѣ опредѣленныхъ солей или смѣсей ихъ (ср. § 168), но и при сухой перегонкѣ, или другихъ превращеніяхъ нѣкоторыхъ другихъ веществъ: наиболѣе изслѣдованный двумэтильный кетонъ (уксусный кетонъ или ацетонъ) происходитъ, напр., при сухой перегонкѣ дерева, сахара, крахмала, лимонной и виннокаменной кислотъ, — при дѣйствіи нѣкоторыхъ окисляющихъ или отнимающихъ воду веществъ на лимонную кислоту и, также, при пропусканіи паровъ уксусной кислоты чрезъ раскаленныя трубки. Сама сухая перегонка солей не даетъ исключительно одинъ кетонъ: вмѣстѣ съ главнымъ продуктомъ — кетономъ, содержащимъ дважды алкогольный радикалъ, находящійся въ кислотѣ — происходитъ обыкновенно цѣлый рядъ кетоновъ, гомологичныхъ съ нимъ по эмпирическому составу. Точно также, впрочемъ, и перегонка солей съ муравейнокислой солью даетъ не одинъ только альдегидъ, но и низшіе его гомологи: изъ смѣси бутиринокислаго и муравейнокислаго кальція образуется, напр., вмѣстѣ съ бутириновымъ, и пропіоновый альдегидъ (Michaelson).

Иногда кетоны встрѣчаются и въ природѣ: одинъ изъ кетоновъ, заключающихъ C_{10} въ частицѣ, находится, напр., въ летучемъ маслѣ руты (Ruta graveolens).

Физическія свойства альдегидовъ и кетоновъ. 218. Болѣе простые изъ предѣльныхъ альдегидовъ и кетоновъ представляютъ летучія жидкости, точка кипѣнія которыхъ возвышается по мѣрѣ увеличенія сложности частицы; точно также возвышается и точка

плавленія болѣе сложныхъ альдегидовъ и кетоновъ, представляющихъ твердыя кристалличныя тѣла. — Наиболѣе изслѣдованные изъ всѣхъ предѣльныхъ — уксусный альдегидъ и диметилкетонъ или ацетонъ — кипятъ: первый при +21°, а второй при +56°. Мэтил-этильный кетонъ кипитъ при 81°, діэтильный кетонъ—при 101° и т. д. Сравненіе точки кипѣнія этого альдегида съ точкой кипѣнія окиси этилена намекаетъ на то, что вообще эфиры гликоловъ летучѣе альдегидовъ, изомерныхъ съ ними. Ароматическіе альдегиды и кетоны вообще менѣе летучи, чѣмъ предѣльные; напр., масло горькихъ миндалей, представляющее жидкость тяжеле воды, кипитъ при 179,5°, а кетонъ бензойной кислоты дифенил-кетонъ или бензофенонъ $\begin{cases} C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{cases}$ твердъ, кристалличенъ, плавится при 46° и кипитъ при 315°.

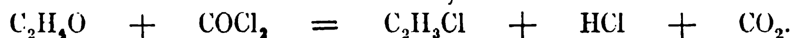
Легко-летучіе альдегиды и кетоны, вообще, обладаютъ различными, болѣе или менѣе сильными и характеристичными запахами, а непредѣльный альдегидъ акролеинъ C_3H_4O имѣетъ необыкновенно острый, ѣдкій запахъ.

Химическія отношенія альдегидовъ вообще. Обмѣнныя разложенія ихъ. 219. По химическимъ свойствамъ, альдегиды представляютъ одну изъ самыхъ своеобразныхъ и странныхъ группъ: несмотря на свою предѣльность, которую, принимая во вниманіе выше приведенныя и другія соображенія, нельзя не допустить — они способны, во множествѣ случаевъ, соединяться съ другими частицами. Съ другой стороны, при двойныхъ разложеніяхъ, альдегиды могутъ обмѣнивать, не только въ однихъ случаяхъ, паи водорода, въ другихъ — паи кислорода, но также и оба эти паи вмѣстѣ, такъ что по наружному виду послѣдняя реакція является какъ бы замѣщеніемъ водянаго остатка. — Примѣры измѣненія химическаго строенія частицъ или ихъ остатковъ, при дѣйствіи сильныхъ реагентовъ, встрѣчаются и у веществъ, въ предѣльности которыхъ никто не сомнѣвается; таковъ, напр., случай образованія уксуснокислаго натрія изъ угольной кислоты и натрій-мэтила и т. п. Подобную же перегруппировку приходится принять и при большинствѣ превращеній альдегидовъ; но здѣсь она происходитъ съ особенною легкостью и, простираясь преимущественно на паи водорода и паи кислорода группы СНО, указываетъ на замѣчательную подвижность этихъ паевъ.

Реакціи, о которыхъ будетъ говориться здѣсь и ниже, наблюдаемы были по преимуществу на двухъ наиболѣе изслѣдованныхъ альдегидахъ: уксусномъ и бензойномъ. — Къ двойнымъ разложеніямъ альдегидовъ, кромѣ замѣщенія водорода группы CHO посредствомъ Cl (превращеніе въ хлорангидридъ кислоты) и замѣщенія O двумя паями хлора, о чемъ упомянуто было выше (см. §§ 119 и 214), отнесутся: обмѣнъ кислорода на сѣру, происходящій при дѣйствіи сѣроводорода, замѣщеніе водорода углеводородной группы хлоромъ, замѣченное (Kündig) у валеріановаго альдегида, нитрованіе ароматическихъ альдегидовъ и т. д.

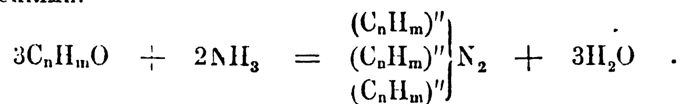
При этихъ реакціяхъ, предѣльность частицы не нарушается, въ противоположность тому случаю, когда обмѣнъ простирается на H и O разомъ. Странный случай такого обмѣна, результатомъ котораго является непредѣльная частица, имѣетъ мѣсто, при дѣйствіи фосгена на уксусный альдегидъ (Гарничъ-Гарницкій):

Хлорацетенъ (изомеръ хлористаго винила).

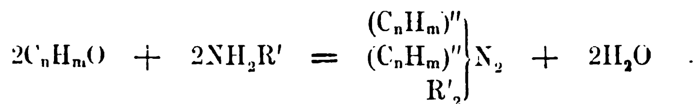


$$C_2H_4O + COCl_2 = C_2H_3Cl + HCl + CO_2.$$

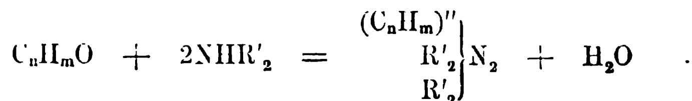
Кромѣ того, довольно общій видъ двойнаго разложенія, свойственнаго альдегидамъ, имѣетъ мѣсто, при дѣйствіи на нихъ амміака или аминовъ — болѣе или менѣе замѣщенныхъ амміаковъ (см. § 80). Съ послѣдними, это замѣщеніе происходитъ съ особенною легкостью, и происходитъ даже для уксуснаго альдегида и акролеина (Schiff), между тѣмъ какъ съ амміакомъ даютъ такой обмѣнъ нѣкоторые болѣе сложные предѣльные альдегиды (энантовый $C_7H_{14}O$) и альдегиды ароматическіе. Весь кислородъ альдегида и весь водородъ амміака, или амміакальный (прямо соединенный съ азотомъ) водородъ амина, выдѣляется при этомъ въ видѣ воды, такъ что реакціи выразятся вообще слѣдующими уравненіями:



$$3C_nH_mO + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_nH_m)''\\(C_nH_m)''\\(C_nH_m)''\end{matrix}\right\}N_2 + 3H_2O.$$



$$2C_nH_mO + 2NH_2R' = \left.\begin{matrix}(C_nH_m)''\\(C_nH_m)''\\R'_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2H_2O.$$



$$C_nH_mO + 2NHR'_2 = \left.\begin{matrix}(C_nH_m)''\\R'_2\\R'_2\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O.$$

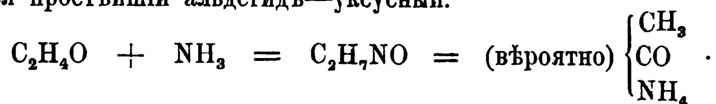
Нѣкоторыя изъ такихъ производныхъ, имѣющихъ вообще весьма слабый щелочной характеръ, могутъ, при дѣйствіи возвышенной температуры, переходить въ вещества съ опредѣленно-щелочными свойствами. Переходъ этотъ, вѣроятно, условливается измѣненіемъ химическаго строенія двуатомной углеводородной группы. Возможность такого превращенія доказывается наблюденіями (Carius) надъ переходомъ, при нагрѣваніи, нѣкоторыхъ производныхъ, заключающихъ группу C_2H_4 (этилиденъ), перешедшую въ нихъ изъ уксуснаго альдегида, въ изомерныя производныя, содержащія этиленъ. Примѣромъ можетъ служить здѣсь превращеніе гидробензамида $\left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ C_7H_6 \end{matrix}\right\} N_2$ (тѣла, образующагося при дѣйствіи воднаго амміака на бензальдегидъ) въ изомерную щелочь амаринъ, или—фурфурамида въ фурфуринъ (см. § 245).

Прямыя соединенія альдегидовъ. 220. По реакціямъ только что изложеннымъ и по способности къ прямому соединенію, альдегиды становятся какъ бы на рубежѣ между предѣльными и непредѣльными частицами. Подобно большинству этихъ послѣднихъ они оказываютъ стремленіе переходить въ полимеры: изъ двухъ или болѣе частицъ альдегида образуется тогда одна новая частица. О химическомъ строеніи различныхъ полимерныхъ видоизмѣненій альдегидовъ не извѣстно пока ничего положительнаго. Уксусный альдегидъ самъ собою превращается со временемъ въ кристаллическое летучее тѣло метальдегидъ, переходящій, при нагрѣваніи до 180° — 200°, снова въ альдегидъ. Вмѣстѣ съ метальдегидомъ происходитъ изъ альдегида, при дѣйствіи воды съ прибавкой малаго количества минеральныхъ кислотъ, жидкое, кипящее при 124°, видоизмѣненіе — паральдегидъ, котораго эмпирическая формула, судя по плотности пара, будетъ $C_6H_{12}O_3$, и которое также способно опять переходить въ альдегидъ. Съ паральдегидомъ тожественъ или изомеренъ элальдегидъ (Fehling), который осаждается изъ альдегида въ холодѣ въ видѣ кристалловъ, плавящихся при +2°, и, при дѣйствіи различныхъ реагентовъ (PCl_5, уксуснаго ангидрида и проч.) вообще даетъ тѣ же самыя производныя, какъ альдегидъ. Способность эта и способность предыдущихъ полимеровъ переходить въ альдегидъ указываютъ, по видимому, что при образованіи ихъ изъ альдегида, соединеніе частицъ этого послѣдняго между собою происходитъ не вслѣдствіе непосредственнаго взаимнодѣйствія паевъ

угля (какъ это бываетъ, вѣроятно, у настоящихъ непредѣльныхъ тѣлъ), а помощью паевъ кислорода. При дѣйствіи хлористаго цинка и, также, при нѣкоторыхъ другихъ условіяхъ, происходитъ изъ альдегида акральдегидъ — жидкость съ острымъ запахомъ и точкой кипѣнія 110°, представляющая частицу $C_4H_8O_2$. Подобнымъ же образомъ, и еще легче, переходитъ въ полимеры непредѣльный акролеинъ. — Бензойный альдегидъ, при содѣйствіи алкогольнаго раствора ціанистаго калія, или при нагрѣваніи до 100° съ известковой или баритовой водою, превращается въ бѣлый кристаллическій полимеръ бензоинъ $C_{14}H_{12}O_2$, отличающійся способностью терять H_2, подъ вліяніемъ хлора или дымящейся азотной кислоты, и переходить въ бензилъ $C_{14}H_{10}O_2$, а подъ вліяніемъ амальгамы натрія, выдѣлять O, производя дезоксибензоинъ $C_{14}H_{12}O$ (Зининъ).

Особенно характеристиченъ для альдегидовъ случай присоединенія къ нимъ пая кислорода, при чемъ они превращаются въ соотвѣтствующія кислоты; пай водорода изъ альдегида переходитъ при этомъ въ водяной остатокъ и группа CHO измѣняется въ [CO(HO)]. Стремленіе альдегидовъ къ окисленію обыкновенно такъ велико, что они большею частью способны поглощать кислородъ воздуха, возстановлять окись серебра и проч. Реакцію, обратную окисленію по результату, представляетъ присоединеніе къ альдегидамъ водорода (ср. § 132), при чемъ должно имѣть мѣсто передвиженіе кислороднаго пая той же группы CHO, подвергающейся превращенію въ $\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$. — Замѣчательно, что обѣ эти реакціи вмѣстѣ — окисленіе одной частицы альдегида и возстановленіе другой—происходятъ подъ вліяніемъ щелочи (см. §§ 132 и 139).

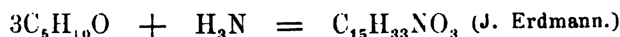
Для простѣйшихъ предѣльныхъ альдегидовъ характеристична также способность соединяться прямо съ амміакомъ. Смотря по натурѣ альдегида и условіямъ, подъ которыми реакція происходитъ (употребленію газообразнаго или воднаго амміака и т. п.), результатъ ея можетъ быть различенъ: частица альдегида соединяется или съ одной частицей амміака, или съ тремя. Въ первомъ случаѣ происходятъ такъ называемые альдегид-амміаки, представляющіе, вѣроятно, аналоги нашатыря, гдѣ вмѣсто хлора находится радикалъ кислоты. Такимъ образомъ содержится простѣйшій альдегидъ—уксусный:



$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_7NO = (\text{вѣроятно})\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\NH_4\end{matrix}\right. .$$

При дѣйствіи кислотъ, альдегид-амміакъ выдѣляетъ опять альдегидъ.

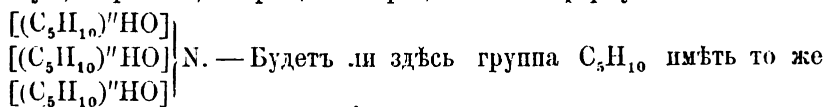
При томъ же наружномъ видѣ, реакція можетъ, кажется, имѣть и другое внутреннее значеніе: такъ называемый валеральдегид-амміакъ $C_5H_{13}NO$ имѣетъ, напр., свойства слабой щелочи, и можетъ соединяться съ кислотами (H. Strecker). Такое содержаніе намекаетъ на то, что онъ аналогиченъ амміаку, а не нашатырю, и подобно щелочамъ, происходящимъ изъ окиси этилена, быть можетъ, представляетъ частицу $\left.\begin{matrix}[(C_5H_{10})(HO)]' \\ H_2\end{matrix}\right\}N$,



гдѣ C_5H_{10} имѣетъ то же строеніе, какъ и въ валеральдегидѣ. При нагрѣваніи съ воднымъ амміакомъ до 130° въ запаянныхъ трубкахъ, валеральдегидъ даетъ реакцію:

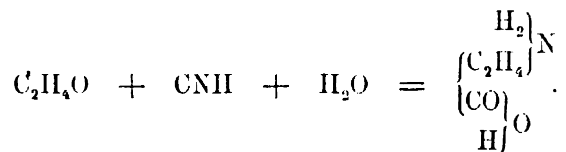
$$3C_5H_{10}O + H_3N = C_{15}H_{33}NO_3$$ (J. Erdmann.)

Происходящее вещество представляетъ щелочь, соотвѣтствующую, вѣроятно, сокращенной раціональной формулѣ:



$\left.\begin{matrix}[(C_5H_{10})''HO] \\ [(C_5H_{10})''HO] \\ [(C_5H_{10})''HO]\end{matrix}\right\}N$. — Будетъ ли здѣсь группа C_5H_{10} имѣть то же строеніе какъ въ валеральдегидѣ, или подверглась она перегруппировкѣ—еще не рѣшено. Быть можетъ, что различіе превращеній, имѣющихъ мѣсто для разныхъ альдегидовъ, условливается различнымъ строеніемъ той группы, которая въ нихъ соединена съ CHO — что, напр., альдегиды, соотвѣтствующіе нормальнымъ алкоголямъ, окажутся преимущественно склонными къ одному—, а альдегиды, отвѣчающіе первичнымъ псейдоалкоголямъ, — къ другому роду реакцій.

Къ числу случаевъ соединенія альдегидовъ относится еще присоединеніе частицы безводнаго ціановодорода къ частицѣ альдегида (Gauthier), а также и образованіе аланина (см § 179) и его гомологовъ. Хотя аланинъ получается изъ уксуснаго альдегид-амміака и синильной кислоты, при дѣйствіи соляной кислоты, но конечнымъ результатомъ реакціи является какъ бы присоединеніе ціановодорода и воды:



$$C_2H_4O + CNH + H_2O = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2 \\ (C_2H_4\end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix}CO) \\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}.$$

Образованіе аланина представляетъ, впрочемъ, послѣднюю фазу, которой предшествуютъ двѣ другія (H. Strecker), дающія начало особымъ щелочамъ, химическое строеніе которыхъ остается еще не опредѣленнымъ:

Альдегид-аммiакъ.

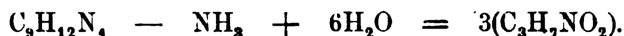
$$3(C_2H_4O + NH_3) + 3CNH = C_9H_{15}N_5 + NH_3 + 3H_2O,$$

а при содѣйствіи соляной кислоты получается—

Гидроціанальдинъ.

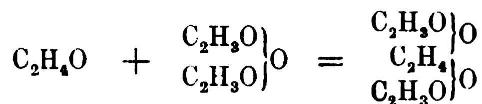
$$C_9H_{15}N_5 - NH_3 = C_9H_{12}N_4$$

и наконецъ, далѣе—

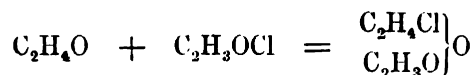

Аланинъ.

$$C_9H_{12}N_4 - NH_3 + 6H_2O = 3(C_3H_7NO_2).$$

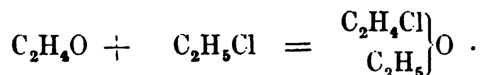
Хотя гликолы, къ которымъ альдегиды относились бы какъ окиси (полные ангидриды), еще не найдены, и, быть можетъ, не способны существовать, однако же существуетъ много производныхъ, которыя можно разсматривать какъ продукты замѣщенія воднаго водорода этихъ гликоловъ. Къ такимъ производнымъ, получаемымъ присоединеніемъ различныхъ частицъ къ альдегидамъ, эти послѣдніе относятся также, какъ относится окись этилена къ соотвѣтствующимъ производнымъ этилен-гликола. — Уксусный альдегидъ соединяется, напр., съ уксуснымъ ангидридомъ, хлористымъ ацетиломъ, хлористымъ этиломъ, и связующимъ элементомъ служитъ, вѣроятно, въ этихъ соединеніяхъ, пай кислорода:



$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

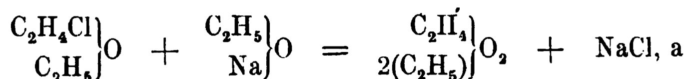


$$C_2H_4O + C_2H_3OCl = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

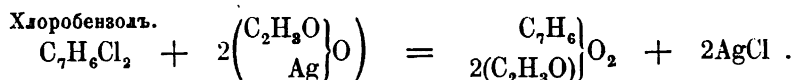


$$C_2H_4O + C_2H_5Cl = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \cdot$$

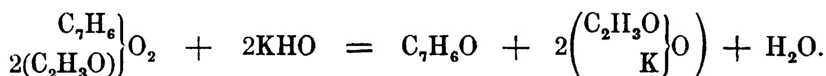
Такія же производныя альдегидовъ могутъ получаться и двойными разложеніями изъ производныхъ, содержащихъ хлоръ въ своемъ составѣ. Напр., соединеніе альдегида съ хлористымъ этиломъ даетъ съ алкоголятомъ натрія ацеталъ (изомеръ діэтилина гликола, см. § 211)—вещество, могущее образоваться тоже и при окисленіи виннаго спирта:



Хлоробензолъ.



Всѣ эти производныя альдегидовъ, вообще, отличаются отъ изомерныхъ производныхъ гликоловъ тѣмъ, что при разложеніяхъ, при которыхъ послѣднія выдѣляютъ гидратъ, т. е. гликолъ — первыя не образуютъ гидратовъ, а возрождаютъ альдегидъ; напримѣръ:



Наконецъ, альдегиды, также какъ и многіе кетоны, обладаютъ способностью соединяться съ кислыми сѣрнистокислыми щелочными солями и сѣрнистой кислотой. Въ послѣднемъ случаѣ происходятъ особыя кислоты, а въ первомъ — соли этихъ кислотъ, имѣющія обыкновенно видъ мелкихъ чешуистыхъ кристалловъ и выдѣляющія снова альдегидъ при дѣйствіи ѣдкихъ или углекислыхъ щелочей. Образованіе этихъ солей происходитъ съ особенною легкостью, и имъ пользуются для полученія альдегидовъ и кетоновъ въ чистомъ состояніи.

Химическія отношенія кетоновъ. 221. Подобно альдегидамъ, кетоны способны и къ двойнымъ разложеніямъ, и къ реакціямъ присоединенія. Стремленіе къ послѣднимъ выражается въ нихъ однако же менѣе рѣзко, чѣмъ у альдегидовъ.—Третій интересный рядъ превращеній кетоновъ — превращеній, условливаемыхъ выдѣленіемъ воды — имѣетъ мѣсто при дѣйствіи нѣкоторыхъ веществъ, имѣющихъ способность отнимать воду, напр., сѣрной кислоты и проч. Во всѣхъ этихъ случаяхъ количество угля въ частицѣ не уменьшается, а иногда даже увеличивается—обстоятельство, подтверждающее существованіе непосредственной связи между всѣми паями угля въ частицѣ кетоновъ. Наконецъ, окисленіе кетоновъ представляетъ такое — и, повидимому, довольно правильное — превращеніе кетоновъ, при которомъ происходятъ продукты съ количествомъ угля меньшимъ, чѣмъ было въ частицѣ кетона. — Впрочемъ, факты, относящіеся ко всѣмъ этимъ случаямъ, были, преимущественно, или даже исключительно (кромѣ

реакціи окисленія), наблюдаемы только надъ кетономъ диматильнымъ (уксуснымъ кетономъ, ацетономъ).

Главная обмѣнная реакція ацетона заключается въ замѣщеніи галоидомъ или водорода (при дѣйствіи хлора и брома), или кислорода (при дѣйствіи PCl_5). Количество входящаго галоида и выдѣляющагося водорода доходитъ, смотря по условіямъ реакціи, отъ 1-го до 5-ти паевъ. — Тѣло, получаемое замѣщеніемъ кислорода ($C_3H_6Cl_2$ мэтил-хлорацетолъ Friedel'я), представляетъ, очевидно, хлористое соединеніе одного изъ изомерныхъ видоизмѣненій пропилена, по всей вѣроятности — $\begin{cases} CH_3 \\ CCl_2 \\ CH_3 \end{cases}$.

Также какъ другія галоидныя соединенія углеводородовъ C_nH_{2n}, мэтил-хлорацетолъ способенъ терять HCl, переходя въ C_3H_5Cl. — Охлоренные ацетоны могутъ, въ свою очередь, обмѣнивать O на Cl_2, а происходящія тѣла способны терять HCl (Fittig и Borsche), такъ что изъ ацетона можно переходить, такимъ образомъ, къ галоиднымъ производнымъ, болѣе или менѣе богатымъ галоидомъ, предѣльнымъ $C_3(H$ и $Cl)_8$ или непредѣльнымъ $C_3(H$ и $Cl)_6$.

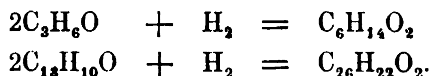
По всей вѣроятности, подобнымъ же образомъ будутъ содержаться и другіе кетоны, а такъ какъ вообще ихъ легко получать синтетически, съ совершенно опредѣленнымъ химическимъ строеніемъ, то описанныя замѣщенія должны давать возможность приготовлять различныя видоизмѣненія галоидныхъ производныхъ углеводородовъ, отъ которыхъ можно далѣе переходить къ опредѣленнымъ видоизмѣненіямъ другихъ классовъ веществъ.

Съ амміакомъ, ацетонъ можетъ входить въ двойное разложеніе подобно альдегидамъ. Здѣсь, какъ и тамъ, кислородъ ацетона и водородъ амміака элиминируются въ видѣ воды; результатомъ реакціи является щелочь $C_9H_{18}N_2 = (C_3H_6)''_3N_2$ ацетонинъ (Städeler).

По способности прямо присоединять водородъ, принадлежащей повидимому всѣмъ кетонамъ, они отвѣчаютъ альдегидамъ (см. § 213), но въ то же время рѣзко отличаются отъ послѣднихъ неспособностью присоединять кислородъ. Вмѣстѣ съ присоединеніемъ двухъ паевъ водорода къ частицѣ кетона (образованіемъ вторичнаго алкоголя), здѣсь идетъ обыкновенно другая реакція— присоединеніе двухъ паевъ водорода къ двумъ частицамъ кетона, при чемъ образуется, изъ ацетона, такъ называемый пинаконъ

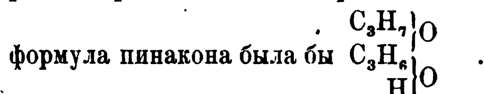
*

(Städeler, Friedel), изъ бензофенона (бензойнаго кетона) — бензпинаконъ (Linnemann): [1])



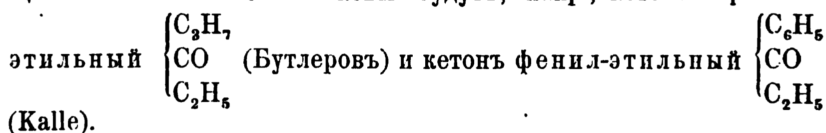
$$2C_3H_6O + H_2 = C_6H_{14}O_2$$
$$2C_{13}H_{10}O + H_2 = C_{26}H_{22}O_2.$$

Пинаконы являются иногда въ различныхъ видоизмѣненіяхъ, отличающихся температурой кипѣнія и тѣмъ, что одни изъ нихъ жидки при обыкновенной температурѣ, другіе тверды. Реакція образованія пинаконовъ представляетъ, очевидно, промежуточную фазу превращенія кетоновъ въ алкоголь; тѣмъ не менѣе однако же, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода, только бензпинаконъ даетъ алкоголь бензгидролъ (см. § 141), а пинаконъ не измѣняется вовсе (Linnemann). Окисляющими реагентами, пинаконы опять превращаются въ кетонъ — обстоятельство, заставляющее догадываться, что въ частицѣ пинаконовъ едва ли существуетъ непосредственная связь между углеродными группами принадлежавшими кетону, и что тѣла эти представляютъ ангидридо-гидраты. Въ этомъ предположеніи раціональная (не полная)



формула пинакона была бы $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_6\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}C_3H_6\\H\end{matrix}\right\}O$.

Съ двусѣрнистокислыми щелочными солями, бо́льшая часть кетоновъ входитъ легко, подобно альдегидамъ, въ кристаллическія соединенія, но встрѣчаются однако же и кетоны не имѣющіе этой способности. Таковы будутъ, напр., кетонъ пропил-



этильный $\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ (Бутлеровъ) и кетонъ фенил-этильный $\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ (Kalle).

При дѣйствіи галоидовъ, кетоны не только способны обмѣнивать на нихъ свой водородъ, но также и прямо соединяться съ ними; по крайней мѣрѣ, ацетонъ можетъ давать съ бромомъ тѣло $C_3H_6OBr_2$ (Linnemann), химическое строеніе котораго остается не разъясненнымъ. Тѣло это довольно непостоянно, и легко отдѣляетъ HBr или 2HBr, переходя въ пропіоновыя или акриловыя производныя.

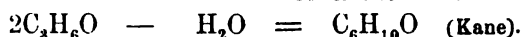
---

[1]) Нѣкоторые альдегиды также способны къ подобному превращенію. По крайней мѣрѣ одинъ изъ нихъ—акролеинъ—можетъ давать акропинаконъ (Linnemann):

$$2C_3H_4O + H_2 = C_6H_{10}O_2.$$

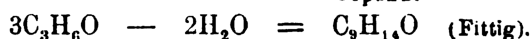
Особый рядъ интересныхъ, но мало изслѣдованныхъ превращеній, сопровождающихся усложненіемъ (непосредственнымъ соединеніемъ паевъ угля между собою), претерпѣваетъ ацетонъ, отдѣляя бо̀льшее или меньшее количество воды, подъ вліяніемъ сѣрной кислоты, безводной извести, ѣдкаго кали и т. п. Сюда отнесутся слѣдующія реакціи (ср. § 115):

Окись мезитила.



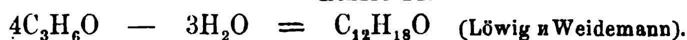
$$2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O \text{ (Kane).}$$

Форонъ.



$$3C_3H_6O - 2H_2O = C_9H_{14}O \text{ (Fittig).}$$

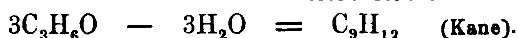
Ксилитолъ.



$$4C_3H_6O - 3H_2O = C_{12}H_{18}O \text{ (Löwig и Weidemann).}$$

а также

Мезитиленъ.



$$3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12} \text{ (Kane).}$$

Мезитиленъ особенно интересенъ тѣмъ, что хотя и принадлежитъ по составу къ ароматическимъ углеводородамъ, но, при окисленіи (Fittig), даетъ и уксусную кислоту, обнаруживая этимъ превращеніемъ свое сродство съ ней по происхожденію. Превращеніе окиси мезитила даетъ возможность осуществить новые интересные синтезы: съ выдѣляющимся водородомъ она производитъ густую жидкость, названную (по запаху) **мезитовой камфорой**:

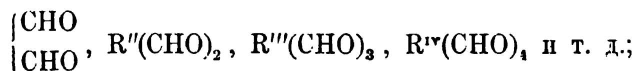
$$2C_6H_{10}O + 2H_2 = C_{12}H_{22}O + H_2O,$$

а эта послѣдняя, съ хлористымъ цинкомъ, даетъ углеводородъ $C_{12}H_{20}$ (Baeyer), гомологичный, по эмпирической формулѣ, съ камфенами.

Не будучи способны присоединять кислородъ, частицы кетоновъ распадаются, при дѣйствіи окисляющихъ веществъ, (при нагрѣваніи съ окисью серебра и водой, или съ растворомъ двухромокислаго калія съ сѣрной кислотой), и даютъ одноатомныя кислоты. Судя по наблюденіямъ, до сихъ поръ сдѣланнымъ, распаденіе это идетъ правильно: результатомъ его являются двѣ группы: одна, заключающая весь углеродъ одного изъ алкогольныхъ радикаловъ, — другая, содержащая углеродъ другаго алкогольнаго радикала и группу CO. — Ацетонъ даетъ такимъ образомъ, муравейную и уксусную кислоты, діэтильный кетонъ—уксусную и пропіоновую (Wanklyn), мэтилэтильный—только уксусную, а мэтило-амильный кетонъ — уксусную и валеріановую кислоты

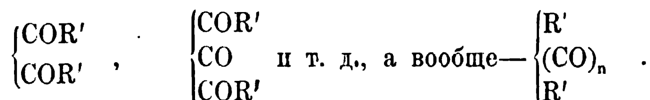
(Поповъ). Общій законъ этого окисленія, повидимому, таковъ: если алкогольные радикалы въ кетонѣ различны, то при окисленіи группа CO всегда остается въ соединеніи съ простѣйшимъ изъ нихъ.

Многоатомные альдегиды и кетоны. 222. Изъ сказаннаго выше о химическомъ строеніи альдегидовъ и кетоновъ видно, что для первыхъ характеристично присутствіе въ частицѣ, кромѣ углеводороднаго радикала, одноатомной группы CHO, непосредственно съ нимъ соединенной, а для вторыхъ—двуатомной группы CO.— Въ частицѣ альдегидовъ и кетоновъ, соотвѣтствующихъ одноатомнымъ алкоголямъ и кислотамъ, группы эти находятся по одному разу, но понятно, что съ чисто-теоретической точки зрѣнія мыслимы альдегиды и кетоны заключающіе ихъ болѣе одного раза и соотвѣтствующіе многоатомнымъ алкоголямъ и многоосновнымъ кислотамъ. Такими альдегидами были бы, напр., соединенія:



$$\begin{cases}CHO\\CHO\end{cases},\ R''(CHO)_2,\ R'''(CHO)_3,\ R^{IV}(CHO)_4 \text{ и т. д.;}$$

а многоатомные кетоны отвѣчали бы формуламъ еще болѣе разнообразнымъ. Въ самомъ дѣлѣ, для послѣднихъ, мыслимъ случай скопленія группъ CO чрезъ непосредственное соединеніе ихъ между собою [1]), результатомъ котораго была бы, во всѣхъ случаяхъ, группа двуатомная и, слѣдовательно, способная присоединить еще два одноатомныхъ радикала. Такимъ образомъ является теоретическая возможность ряда кетоновъ:



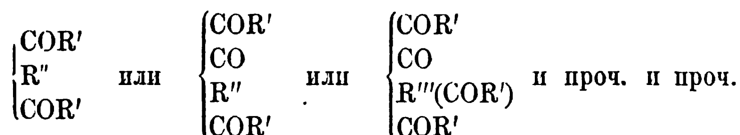
$$\begin{cases}COR'\\COR'\end{cases},\quad \begin{cases}COR'\\CO\\COR'\end{cases} \text{ и т. д., а вообще—} \begin{cases}R'\\(CO)_n\\R'\end{cases}.$$

Далѣе мыслимо, что бо̀льшее или меньшее число группъ CO, соединенныхъ съ одноатомнымъ углеводороднымъ радикаломъ, связываются въ частицу однимъ радикаломъ многоатомнымъ. Такой рядъ кетоновъ былъ бы повтореніемъ выше приведеннаго ряда альдегидовъ, съ тою разницею только, что вмѣсто группъ CHO въ нихъ заключались бы группы COR′. Наконецъ, мыслимы

---

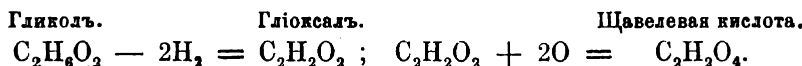
[1]) Что такое соединеніе—до извѣстныхъ границъ, по крайней мѣрѣ, и при извѣстныхъ условіяхъ—возможно, доказывается присутствіемъ въ щавелевой кислотѣ радикала $\begin{cases}CO\\CO\end{cases}$.

еще такія частицы, въ которыхъ разное количество группъ CO было бы связано не однимъ, а нѣсколькими многоатомными углеводородными радикалами, и такія, гдѣ эти группы соединены частью непосредственно, частью — посредствомъ радикаловъ. Напримѣръ:



$$\begin{cases} COR' \\ R'' \\ COR' \end{cases} \text{ или } \begin{cases} COR' \\ CO \\ R'' \\ COR' \end{cases} \text{ или } \begin{cases} COR' \\ CO \\ R'''(COR') \\ COR' \end{cases} \text{ и проч. и проч.}$$

Словомъ здѣсь, какъ и въ другихъ классахъ веществъ, представляется теоретическая возможность образованія массы частицъ весьма разнообразныхъ по сложности и составу, но обладающихъ всегда извѣстными общими свойствами. Къ сожалѣнію, факты остаются еще далеко позади теоріи. Изъ числа многоатомныхъ альдегидовъ лучше всего изслѣдованъ гліоксалъ $C_2H_2O_2$ (Debus), вѣроятно представляющій частицу $\begin{cases} CHO \\ CHO \end{cases}$ (см. выше) и стоящій между гликоломъ и щавелевой кислотой, подобно тому, какъ уксусный альдегидъ стоитъ между этильнымъ алкоголемъ и кислотой уксусной (ср. § 131).



Гликолъ.	Гліоксалъ.	Щавелевая кислота.

$$C_2H_6O_2 - 2H_2 = C_2H_2O_2 ; \quad C_2H_2O_2 + 2O = C_2H_2O_4.$$

Гліоксалъ полученъ медленнымъ окисленіемъ виннаго спирта азотной кислотой, но, кажется, онъ образуется также и при окисленіи гликола (Debus). Онъ представляетъ аморфное, твердое, бѣлое, расплывающееся тѣло; при слабомъ окисленіи даетъ гліоксиловую кислоту (см. § 245) $C_2H_2O_2 + O = C_2H_2O_3$, при болѣе сильномъ — щавелевую $C_2H_2O_4$; при дѣйствіи щелочей легко переходитъ въ кислоту гликоловую:

$$C_2H_2O_2 + KHO = C_2H_3KO_3.$$

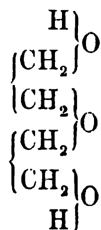
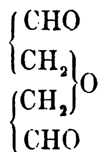
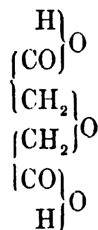
Кромѣ присоединенія кислорода, альдегидная натура гліоксала выражается еще въ способности соединяться съ кислыми сѣрнистокислыми солями щелочныхъ металловъ, возстановлять серебро и вступать въ двойное разложеніе съ амміакомъ, элиминируя весь кислородъ въ видѣ воды и производя щелочи (гликозинъ и гліоксалинъ).

222a. Въ новѣйшее время стали извѣстны и другіе многоатомные альдегиды. При дѣйствіи цинка и соляной кислоты на

хлорангидридъ фталевой кислоты или амальгамы натрія на растворъ фталевой кислоты полученъ фталевый альдегидъ $C_6H_4''\begin{cases}CHO\\CHO\end{cases}$ (Kolbe и Wischin). Онъ кристалличенъ, въ холодной водѣ мало растворимъ, съ двусѣрнистокислымъ натріемъ даетъ кристаллическое соединеніе. Склонность его къ окисленію, какъ кажется, не велика.

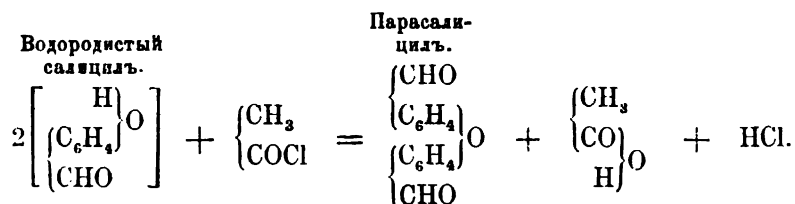
Къ числу особенныхъ многоатомныхъ альдегидоподобныхъ тѣлъ принадлежатъ, какъ кажется, и маслообразныя вещества, образующіяся при окисленіи пальмитоловой и стеароловой кислотъ (см. § 174a). Это — такъ называемый пробковый альдегидъ $C_8H_{14}O_3$ (H. Schröder) и азелаиновый альдегидъ $C_9H_{16}O_3$ (Overbeck). При окисленіи эти тѣла, какъ кажется, могутъ переходить въ пробковую и азелаиновую кислоты, но уже изъ количества содержащагося въ нихъ кислорода достаточно ясно, что они относятся къ этимъ двуосновнымъ кислотамъ не такъ, какъ настоящій двуатомный альдегидъ къ своей двуосновной кислотѣ (какъ, напр., фталевый альдегидъ къ фталевой кислотѣ).

Далѣе, къ двуатомнымъ альдегидамъ могутъ быть причислены тѣ вещества, которыя содержатъ болѣе одного раза группу CHO, соединенную съ углеводороднымъ радикаломъ, частица которыхъ, однако, не цѣльная, но состоитъ изъ двухъ или бо́льшаго числа радикаловъ (альдегидныхъ остатковъ), связанныхъ посредствомъ кислорода. Такъ, напр., мыслимъ альдегидъ, который представлялъ бы промежуточное соединеніе между двумя ангидридо-гидратами (см. ниже): такъ называемымъ діэтиленовымъ алкоголемъ (однимъ изъ не полныхъ ангидридовъ этилен-гликола) и дигликоловой кислотой (не полнымъ ангидридомъ гликоловой кислоты):

Діэтиленовый алкоголь.	Альдегидъ.	Дигликоловая кислота.
		

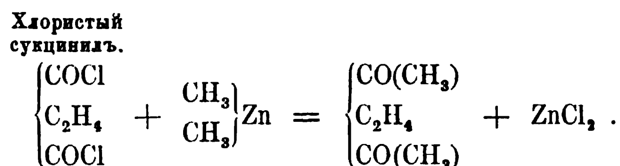
Между предѣльными веществами такія альдегидныя тѣла еще не извѣстны, изъ ароматическихъ же соединеній сюда слѣдуетъ отнести такъ называемый парасалицилъ (Perkin). Это кристалли-

ческое тѣло образуется чрезъ потерю воды (при дѣйствіи хлорангидрида уксусной кислоты) изъ водородистаго салицила (альдегида салициловой кислоты, альдегиднаго ангидридо-гидрата):



$$2\left[\begin{cases}H\\ \begin{cases}C_6H_4\\ CHO\end{cases}\end{cases}O\right] + \begin{cases}CH_3\\ COCl\end{cases} = \begin{cases}CHO\\ C_6H_4\\ C_6H_4\\ CHO\end{cases}O + \begin{cases}CH_3\\ CO\\ H\end{cases}O + HCl.$$

223. Многоатомные кетоны, подобно многоатомнымъ альдегидамъ, остаются почти не извѣстными. При сухой перегонкѣ солей нѣкоторыхъ двуатомныхъ кислотъ получаемы были, правда, тѣла представляющія, повидимому, кетоны (изъ янтарной кислоты — сукцинонъ, изъ пробковой — суберонъ), но они остаются еще совершенно не изученными. Съ вѣроятностью можно было ожидать образованія кетоновъ при дѣйствіи галоидангидридовъ многоосновныхъ кислотъ на цинковыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ, напримѣръ:



$$\begin{cases}COCl\\ C_2H_4\\ COCl\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\Big\}Zn = \begin{cases}CO(CH_3)\\ C_2H_4\\ CO(CH_3)\end{cases} + ZnCl_2.$$

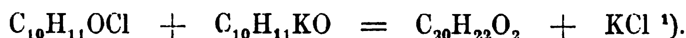
Дѣйствительно, въ новѣйшее время удалось приготовить подобнымъ образомъ два кетона: дѣйствіемъ хлорангидрида фталевой кислоты и хлорангидрида янтарной на цинк-этилъ получены фенилендіэтилкетонъ $\begin{cases}COC_2H_5\\ (C_6H_4)''\\ COC_2H_5\end{cases}$ и этилендіэтилкетонъ $\begin{cases}COC_2H_5\\ (C_2H_4)''\\ COC_2H_5\end{cases}$ (Kolbe и Wischin).

Къ кетонамъ, содержащимъ группу СО болѣе одного раза, относятся, вѣроятно, такъ называемые радикалы одноатомныхъ кислотъ. Изъ нихъ извѣстны бутирилъ $C_8H_{14}O_2$ (Freund), бензоилъ $C_{14}H_{10}O_2$ (Brigel) и куминилъ $C_{20}H_{22}O_2$ (Chiozza) (правильнѣе — дибутирилъ, дибензоилъ, дикуминилъ), изъ ко-

торыхъ два первые приготовлены дѣйствіемъ амальгамы натрія на хлорангидриды кислотъ, напримѣръ:

$$2(C_4H_7OCl) + Na_2 = C_8H_{14}O_2 + 2NaCl ,$$

а послѣдній — двойнымъ разложеніемъ хлорангидрида съ металлическимъ калійнымъ производнымъ альдегида, т. е. тѣломъ, представляющимъ альдегидъ, въ которомъ пай водорода замѣщенъ каліемъ:



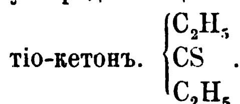
$$C_{10}H_{11}OCl + C_{10}H_{11}KO = C_{20}H_{22}O_2 + KCl$$ [1]).

Такъ какъ радикалы кислотъ имѣютъ вообще строеніе $\begin{cases} R' \\ CO \end{cases}$, то понятно, что строеніе вещества, происшедшаго соединеніемъ двухъ такихъ радикаловъ между собою, должно соотвѣтствовать формулѣ $\begin{cases} CO(R') \\ CO(R') \end{cases}$. — Что касается до превращеній этихъ веществъ, то извѣстно, что всѣ они, при дѣйствіи щелочей, даютъ кислоту, которой радикалъ подвергся удвоенію. Въ то же время, изъ дибензоила получается бензойный альдегидъ (собственно—продуктъ превращенія этого альдегида щелочью—бензильный алкоголь), а изъ дикуминила — куминовый альдегидъ. Изъ дибутирила, при дѣйствіи щелочи, происходитъ, вмѣстѣ съ бутириновой кислотой, какая то особая жидкость — вѣроятно тоже продуктъ превращенія альдегида. — Относительно аналогіи съ кетонами по свойствамъ, описываемыя тѣла не изслѣдованы; замѣчено только, что дибутирилъ не соединяется прямо съ двусѣрнистыми щелочными солями.

Тіо- и галоидныя производныя альдегидовъ и кетоновъ. 224. Тіопроизводныя альдегидовъ вообще извѣстны очень мало, а тіо-

[1]) Очевидно мыслимы подобные двурадикалы и смѣшанные, т. е. частицы, которыя образовались чрезъ соединеніе двухъ различныхъ кислотныхъ радикаловъ. Къ нимъ, быть можетъ, принадлежитъ ацетилокамфора, которая образуется дѣйствіемъ—сначала натрія, а потомъ хлористаго ацетила на обыкновенную (лавровую) камфору (Baubigny). Если обыкновенная камфора представляетъ собою настоящій альдегидъ $C_{10}H_{16}O = \begin{cases} C_9H_{15} \\ CHO \end{cases}$, то ацетилокамфорѣ, быть можетъ, отвѣчаетъ формула $\begin{cases} C_9H_{15} \\ CO \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$.

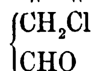
производныя кетоновъ вовсе не изслѣдованы. Даже тѣ вещества, которыя, судя по происхожденію и эмпирическому составу, могутъ быть причислены къ первымъ, едва ли представляютъ въ дѣйствительности альдегиды вымѣнившіе на сѣру свой кислородъ; по крайней мѣрѣ, при окисленіи, они не переходятъ прямо въ тіокислоты, какъ это слѣдовало бы ожидать. Къ числу этихъ веществъ принадлежитъ сульфальдегидъ или сѣрнистый этиленъ C_2H_4S — изомеръ сѣрнистаго этилена, получаемый дѣйствіемъ сѣроводорода на альдегидъ (ср. § 219) — и два изомерныя или, быть можетъ, полимерныя между собою тѣла, происходящія изъ масла горькихъ миндалей и отвѣчающія простѣйшей формулѣ C_7H_6S. Величина ихъ частицы не извѣстна. Одно изъ нихъ, несущее имя сульфо-бензола, получается двойнымъ разложеніемъ хлоробензола $C_7H_6Cl_2$ (происходящаго изъ бензойнаго альдегида при дѣйствіи PCl_5) съ сульфгидратомъ калія; другое— такъ называемый водородистый сульфо-бензоилъ или тіобензойный альдегидъ — образуется изъ бензойнаго альдегида подъ вліяніемъ сѣрнистаго аммонія. — Всѣ эти соединенія представляютъ твердыя, бѣлыя вещества. Изъ нихъ, сѣрнистый этилиденъ летучъ, остальныя два разлагаются при нагрѣваніи (ср. § 118).—Вещество $C_5H_{10}S$, происходящее при дѣйствіи сѣроуглерода на цинкэтилъ (Grabowski), быть можетъ, представляетъ



тіо-кетонъ. $\begin{cases} C_2H_5 \\ CS \\ C_2H_5 \end{cases}$.

Что касается до галоидныхъ производныхъ, то, по химическому строенію альдегидовъ, уже прямо можно заключить, что случаи замѣщенія въ нихъ водорода галоидомъ распадаются на двѣ рѣзко различныя категоріи: замѣщенію можетъ подвергнуться или водородъ углеводородной группы, или водородъ группы CHO. — Въ первомъ случаѣ вещества должны сохранять альдегидный характеръ, и могутъ нести названіе собственно охлоренныхъ, обромленныхъ альдегидовъ; во второмъ — образуются галоидангидриды кислотъ — тѣла, представляющія галоидныя соединенія кислотныхъ радикаловъ (группъ, составляющихъ, въ соединеніи съ водянымъ остаткомъ, кислоты) въ томъ же смыслѣ, въ какомъ сами альдегиды представляютъ водородистыя соединенія этихъ радикаловъ. Такъ, напр., при замѣщеніи въ уксусномъ альдегидѣ пая водорода хлоромъ, мыслимо образованіе двухъ тѣлъ:

Одноохлоренный альдегидъ. — **Уксусный хлорангидридъ.**



$\begin{cases} CH_2Cl \\ CHO \end{cases}$

$\begin{cases} CH_3 \\ COCl \end{cases}$.

Отношенія послѣдняго къ уксусной кислотѣ и альдегиду, если обозначить чрезъ R группу $\left[\begin{cases} CH_3 \\ CO \end{cases}\right]'$ (радикалъ ацетилъ), будутъ:

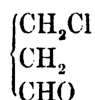
Гидратъ ацетила (уксусная кислота). — **Хлористый ацетилъ (хлорангидридъ уксусный).** — **Водородистый ацетилъ (альдегидъ уксусный).**

$\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O$

RCl

RH.

Само собою разумѣется, что каждому видоизмѣненію альдегида одноатомнаго (содержащаго однажды группу CHO) соотвѣтствуетъ только одинъ кислотный галоидангидридъ, напр., альдегиду бутириновому — хлористый бутирилъ, альдегиду изобутириновому — хлористый изобутирилъ и т. п., между тѣмъ какъ для охлоренныхъ альдегидовъ мыслимы случаи изомеріи, какъ скоро паи водорода въ углеводородной группѣ альдегида не всѣ одинаковы по своему химическому значенію. Такъ, напр., возможно существованіе двухъ изомерныхъ видоизмѣненій одноохлореннаго пропіоноваго альдегида:

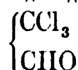


$\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CHO \end{cases}$

$\begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CHO \end{cases}$

Производныя, представляющія одноатомный альдегидъ, въ которомъ замѣщено галоидомъ болѣе одного пая водорода, могутъ представлять случаи изомеріи и являться, въ свой чередъ, или альдегидомъ болѣе или менѣе охлореннымъ, или хлорангидридомъ охлоренной кислоты. Напримѣръ:

Трехохлоренный альдегидъ — **Хлорангидридъ двухлороуксусной кислоты.**



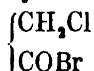
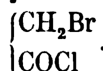
$\begin{cases} CCl_3 \\ CHO \end{cases}$

$\begin{cases} CHCl_2 \\ COCl \end{cases}$

Изомерія подобныхъ веществъ, какъ той, такъ и другой категоріи, разумѣется, также мыслима, какъ скоро возможно различіе въ распредѣленіи паевъ галоида, замѣщающихъ водородъ углеводородной группы. Напримѣръ:

Двухлоренные пропіоновые альдегиды.			Хлорангидриды одноохлоренныхъ пропіоновыхъ кислотъ.	
1.	2.	3.	1.	2.
$\begin{cases} CHCl_2 \\ CH_2 \\ CHO \end{cases}$	$\begin{cases} CH_2Cl \\ CHCl \\ CHO \end{cases}$	$\begin{cases} CH_3 \\ CCl_2 \\ CHO \end{cases}$	$\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ COCl \end{cases}$	$\begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ COCl \end{cases}$

Если же замѣщающіе галоиды различны, то является возможность и такихъ изомеровъ, въ которыхъ замѣщены одни и тѣ же паи водорода, но съ тою разницею, что на томъ мѣстѣ, гдѣ, въ одномъ случаѣ, стоитъ хлоръ, въ другомъ — помѣщается бромъ. Въ самомъ дѣлѣ, для галоидангидрида однохлороуксусной кислоты $C_2H_2Cl_2O$ возможенъ только одинъ случай химическаго строенія $\begin{cases} CH_2Cl \\ COCl \end{cases}$, а для соотвѣтствующаго ему галоидангидрида C_2H_2ClBrO существуютъ два видоизмѣненія:

Бромистый одноохлоренный ацетилъ (бромангидридъ однохлороуксусной кислоты).	Хлористый одноогбромленный ацетилъ (хлорангидридъ однобромоуксусной кислоты).
 $\begin{cases} CH_2Cl \\ COBr \end{cases}$	 $\begin{cases} CH_2Br \\ COCl \end{cases}$

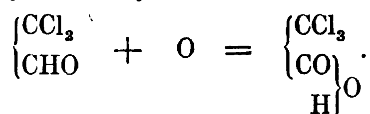
Что касается кетоновъ, то въ нихъ весь водородъ находится въ видѣ углеводородныхъ группъ, и замѣщенія поведутъ здѣсь, очевидно, къ образованію не двухъ, какъ у альдегидовъ, а одной категоріи веществъ, могущихъ представлять случаи изомеріи, легко предвидимые и не требующіе подробныхъ объясненій.

225. Веществъ, представляющихъ собственно замѣщенные альдегиды, и, слѣдовательно, сохраняющихъ группу CHO, извѣстно весьма мало. Изъ болѣе простыхъ соединеній сюда относится одноохлоренный уксусный альдегидъ, который страннымъ образомъ происходитъ при дѣйствіи хлорноватистой кислоты на хлористый винилъ (Глинскій):

$$C_2H_3Cl + ClHO = C_2H_3ClO + HCl.$$

Это вещество представляетъ довольно густую, не летучую жидкость и при окисленіи очень легко (даже при дѣйствіи кислорода воздуха) переходитъ въ однохлороуксусную кислоту. Къ галоидопроизводнымъ высшаго замѣщенія относятся, повидимому, хлоралъ или трехохлоренный альдегидъ $\begin{cases} CCl_3 \\ CHO \end{cases}$ и, вѣроятно, аналогичный съ нимъ бромалъ $CHBr_3O$. — Хлоралъ, впрочемъ,

не полученъ еще прямо замѣщеніемъ водорода въ альдегидѣ, а приготовленъ продолжительнымъ дѣйствіемъ хлора на безводный этильный алкоголь (Liebig). Онъ происходитъ также дѣйствіемъ соляной кислоты съ перекисью марганца на крахмалъ (Städeler). Хлоралъ представляетъ безцвѣтную тяжелую маслообразную жидкость, кипящую около 99° и обладающую ѣдкимъ запахомъ. Альдегидный его характеръ выражается въ способности соединяться съ двусѣрнистокислыми солями щелочныхъ металловъ и съ амміакомъ и въ превращеніи его, подъ вліяніемъ окисленія, въ трихлороуксусную кислоту:



$$\left\{\begin{matrix}CCl_3\\CHO\end{matrix}\right. + O = \left\{\begin{matrix}CCl_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты, а иногда и самъ собою, хлоралъ переходитъ въ твердое, бѣлое — вѣроятно, полимерное — видоизмѣненіе, способное, при нагрѣваніи, опять превращаться въ хлоралъ. — Съ водою, хлоралъ даетъ кристаллическое соединеніе $C_2Cl_3HO + H_2O$, а со щелочами разлагается на хлороформъ и муравейную кислоту:

$$C_2Cl_3HO + KHO = CHCl_3 + CHKO_2.$$

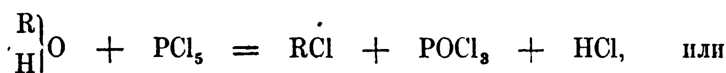
Другой, довольно хорошо извѣстный, представитель замѣщенныхъ альдегидовъ будетъ **нитробензойный альдегидъ** $C_7H_5(NO_2)O$—кристаллическое тѣло, получаемое дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты, или, лучше, смѣси азотной и сѣрной кислотъ на бензойный альдегидъ. — При окисленіи, тѣло это переходитъ въ нитробензойную кислоту; особенно же легко превращается оно въ нее дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали (Bertagnini), причемъ, вѣроятно, образуется и нитробензойный алкоголь (Kolbe).

Замѣщенные продукты ацетона, содержащіе болѣе или менѣе галоида, могутъ быть получаемы прямымъ дѣйствіемъ галоида на ацетонъ. Изъ нихъ, богатые галоидомъ — кристалличны, и нѣкоторые имѣютъ способность соединяться съ водою.

Галоидангидриды кислотъ. 226. Характеристичная черта въ химическомъ строеніи кислотныхъ галоидангидридовъ будетъ, какъ видно изъ сказаннаго выше (§ 224), содержаніе группы COCl, COBr или COJ. Въ галоидангидридахъ одноосновныхъ кислотъ группа эта заключается одинъ—, а въ галоидангидридахъ кис-

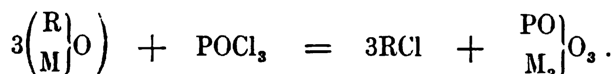
лотъ двуосновныхъ — два раза и т. д. Существованіе галоидангидридовъ многоосновныхъ кислотъ особенно интересно и потому, что они являются замѣщенными представителями альдегидовъ еще не открытыхъ. — Изомерія кислотныхъ галоидангидридовъ, очевидно, можетъ условливаться изомеріею тѣхъ группъ, которыя соединены съ COCl, COBr или COJ.

Галоидангидриды одноосновныхъ кислотъ могутъ образоваться, какъ уже было упоминаемо, замѣщающимъ дѣйствіемъ галоида (хлора или брома) на альдегиды (§ 215); обыкновенно же всѣ галоидангидриды, какъ одноосновныхъ, такъ и многоосновныхъ кислотъ, приготовляются дѣйствіемъ галоидныхъ соединеній фосфора на кислоты, ихъ соли, или ихъ ангидриды. Вообще для кислоты $\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O$, хлорангидридъ можетъ быть, напр., полученъ одной изъ слѣдующихъ реакцій:



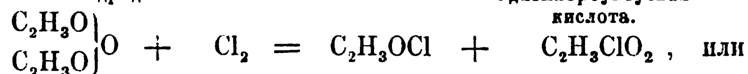
$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = RCl + POCl_3 + HCl, \quad \text{или}$$

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = 2RCl + POCl_3, \quad \text{или}$$



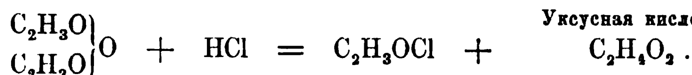
$$3\left(\left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\}O\right) + POCl_3 = 3RCl + \left.\begin{matrix}PO\\M_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Наконецъ, кислотный хлорангидридъ можетъ произойти еще дѣйствіемъ галоида или галоидоводорода на ангидридъ кислоты. Такимъ образомъ получается хлористый ацетилъ въ слѣдующихъ реакціяхъ (Gal):



Уксусный ангидридъ. Однохлороуксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + Cl_2 = C_2H_3OCl + C_2H_3ClO_2, \quad \text{или}$$

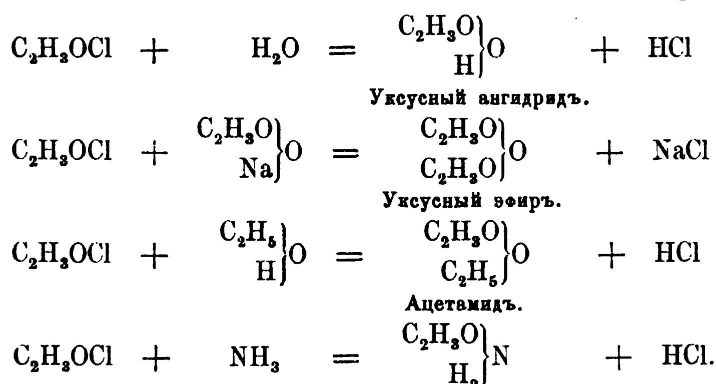


Уксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + HCl = C_2H_3OCl + C_2H_4O_2.$$

Аналогичными реакціями могутъ быть приготовлены и бромангидриды. Іодангидриды образуются труднѣе и они менѣе извѣстны; однако, напр., іодистый ацетилъ получается дѣйствіемъ іодистаго фосфора на уксусный ангидридъ. Изъ фторангидридовъ извѣстенъ только фтористый бензоилъ, который получается при перегонкѣ хлористаго бензоила съ фтороводородокислымъ фтористымъ каліемъ (Бородинъ).

Галоидангидриды представляютъ обыкновенно жидкости, одаренныя ѣдкимъ запахомъ и значительною плотностью. Болѣе простые изъ нихъ летучи безъ разложенія (хлористый ацетилъ кипитъ при + 56°). Съ водою даютъ они кислоту и, вообще, легко вступаютъ въ двойныя разложенія, при чемъ кислотный радикалъ, соединенный съ галоидомъ, вводится въ новыя частицы; напримѣръ:



$$C_2H_3OCl + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + HCl$$

Уксусный ангидридъ.

$$C_2H_3OCl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + NaCl$$

Уксусный эфиръ.

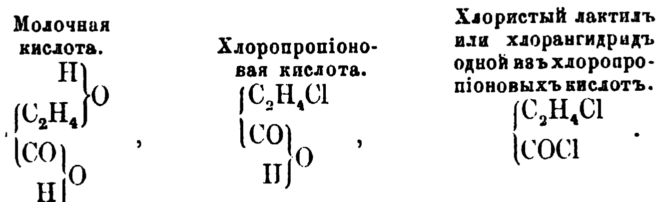
$$C_2H_3OCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HCl$$

Ацетамидъ.

$$C_2H_3OCl + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N + HCl.$$

Реакція ихъ съ цинкъ-радикалами алкоголей ведетъ къ образованію или кетоновъ, или третичныхъ алкоголей (ср. §§ 132 и 215).

Галоидныя производныя кислотныхъ галоидангидридовъ, или, что все равно, галоидангидриды кислотъ охлоренныхъ, обромленныхъ и проч., могутъ получаться прямымъ замѣщающимъ дѣйствіемъ галоида на галоидангидридъ и, также, дѣйствіемъ галоидныхъ соединеній фосфора на охлоренную, обромленную кислоту (или ея соль), или, наконецъ, дѣйствіемъ тѣхъ же соединеній фосфора на кислоты, у которыхъ основность меньше, чѣмъ атомность. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, замѣщенію галоидомъ подвергаются всѣ водяные остатки, и происшедшее соединеніе можетъ разсматриваться, съ одной стороны, какъ полный галоидангидридъ взятой кислоты, съ другой — какъ галоидангидридъ галоиднаго производнаго кислоты съ меньшей атомностью. Напр., дѣйствіемъ PCl_5 на молочнокислую соль происходитъ хлористый лактилъ или охлоренный хлористый пропіонилъ, котораго отношенія видны изъ слѣдующихъ формулъ:



Молочная кислота.	Хлоропропіоновая кислота.	Хлористый лактилъ или хлорангидридъ одной изъ хлоропропіоновыхъ кислотъ.
$\left.\begin{matrix}H\\ \{C_2H_4\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}\{CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\{C_2H_4Cl$, $\left.\begin{matrix}\{CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\{C_2H_4Cl$, $\{COCl$.

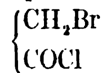
Единственный, извѣстный нынѣ, сполна охлоренный хлорангидридъ—хлористый трихлорацетилъ $\begin{cases} CCl_3 \\ COCl \end{cases}$ — полученъ распаденіемъ нѣкоторыхъ охлоренныхъ производныхъ при нагрѣваніи (см. §§ 213 и 237). Его не приготовляли еще прямо, ни изъ трихлороуксусной кислоты, ни охлореніемъ альдегида или хлористаго ацетила, но, по всей вѣроятности, онъ можетъ быть образованъ и этими реакціями. Вещество это представляетъ жидкость, кипящую при 118° (температурѣ одинаковой съ точкою кипѣнія уксусной кислоты) и, съ водою дающую трихлороуксусную кислоту.

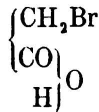
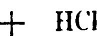
Особый случай охлореннаго хлорангидрида представляетъ хлорокись углерода или фосгеновый газъ $COCl_2$, получаемый прямымъ соединеніемъ хлора и окиси углерода при содѣйствіи свѣта или возвышенной температуры (Schiel). Вещество это представляетъ, съ одной стороны, хлорангидридъ угольной кислоты (ипотетическаго гидрата), съ другой—хлорангидридъ хлоромуравейной кислоты, которая, повидимому, не существуетъ самостоятельно. Замѣчательно, что для фосгена извѣстно соотвѣтствующее жидкое, сильно-пахучее тіопроизводное $CSCl_2$, получаемое (Kolbe) слѣдующей реакціей:

$$CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3 .$$

Изомерныя галоидныя производныя галоидангидридовъ, заключающія два разныхъ галоида въ составѣ (см. § 224), интересны по ясности и правильности, съ которою выражается, въ ихъ обмѣнныхъ разложеніяхъ, различное распредѣленіе галоидовъ. Примѣромъ могутъ служить слѣдующія реакціи:

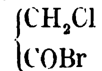
Обромленный хлорацетилъ. — Бромоуксусная кислота.

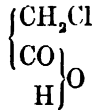


$$\begin{cases} CH_2Br \\ COCl \end{cases} + H_2O = \begin{cases} CH_2Br \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases} + HCl$$

Охлоренный бромацетилъ. — Хлороуксусная кислота.



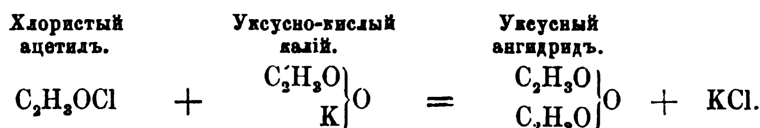


$$\begin{cases} CH_2Cl \\ COBr \end{cases} + H_2O = \begin{cases} CH_2Cl \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases} + HBr.$$

ДЕВЯТАЯ ГРУППА.

Ангидриды кислотъ или окислы окси-углеводородныхъ радикаловъ.

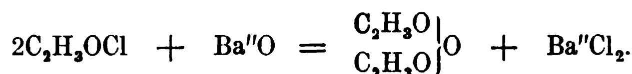
Ангидриды одноатомныхъ кислотъ простые и смѣшанные. 227. Вещества эти, представляющія въ отношеніи къ кислотамъ то же, что эфиры въ отношеніи къ одноатомнымъ алкоголямъ, получаются преимущественно двойнымъ разложеніемъ кислотныхъ галоиданганидридовъ съ солями (Gerhardt); напримѣръ:



$$C_2H_3OCl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

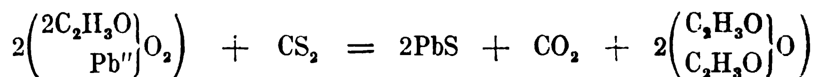
Такъ какъ хлорокись фосфора и пятихлористый фосфоръ даютъ, съ солями кислотъ, хлорангидриды, то ангидриды кислотъ, очевидно, могутъ приготовляться прямо дѣйствіемъ этихъ фосфорныхъ соединеній на избытокъ соли.

Ангидриды одноатомныхъ кислотъ образуются также при дѣйствіи хлорангидридовъ на безводный баритъ (Gal); напримѣръ:



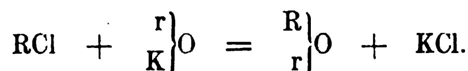
$$2C_2H_3OCl + Ba''O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + Ba''Cl_2.$$

Далѣе, по Broughton'у, они могутъ происходить при дѣйствіи нѣкоторыхъ металлическихъ солей на углесѣру; напримѣръ:



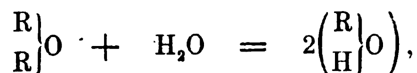
$$2\left(\left.\begin{matrix}2C_2H_3O\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2\right) + CS_2 = 2PbS + CO_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right)$$

Если дѣйствуютъ хлорангидридъ и соль, принадлежащіе различнымъ кислотамъ, то произойдетъ смѣшанный ангидридъ:



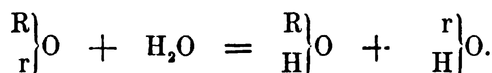
$$RCl + \left.\begin{matrix}r\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}R\\r\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Ангидриды одноатомныхъ кислотъ представляютъ, при обыкновенной температурѣ, или тяжелыя жидкости (низшіе предѣльные гомологи и смѣшанные ангидриды низшихъ предѣльныхъ кислотъ съ ароматическими), или твердыя кристаллическія вещества (высшіе предѣльные гомологи и ароматическіе ангидриды). Какъ тѣ, такъ и другіе мало растворимы или не растворимы въ водѣ, но превращаются съ нею, мало по малу, въ кислоты. Нагрѣваніе способствуетъ такому превращенію; также способствуетъ ему и присутствіе щелочи, при чемъ, разумѣется, происходитъ соль. Вообще —



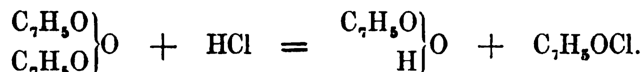
$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O + H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O\right),$$

а смѣшанный ангидридъ даетъ двѣ кислоты:



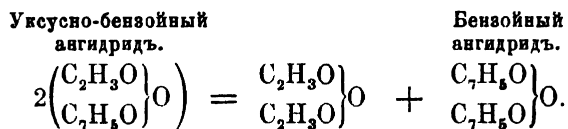
$$\left.\begin{matrix}R\\r\end{matrix}\right\}O + H_2O = \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}r\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Сухой хлороводородъ также можетъ дѣйствовать на ангидридъ кислоты: для бензойнаго ангидрида замѣчена, напр., слѣдующая реакція (Mösling):



$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O + HCl = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + C_7H_5OCl.$$

Замѣчательно, что алкоголи кипятъ при температурѣ болѣе высокой, чѣмъ ихъ эфиры, между тѣмъ какъ ангидриды кислотъ кипятъ при температурѣ, лежащей выше точки кипѣнія соотвѣтствующей кислоты: уксусный ангидридъ — при 138° (уксусная кислота при 118°), бензойный ангидридъ — около 310° (бензойная кислота при 250°). Смѣшанные предѣльно-ароматическіе ангидриды вообще не летучи безъ разложенія, и распадаются при перегонкѣ на ангидридъ предѣльной кислоты и ангидридъ ароматической кислоты. Напримѣръ:



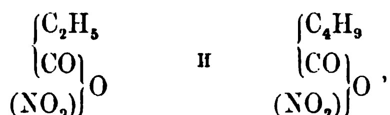
Уксусно-бензойный ангидридъ. — Бензойный ангидридъ.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O.$$

Простѣйшій одноатомный кислотный ангидридъ—муравейный— не извѣстенъ, и едва ли существуетъ. Онъ былъ бы метамеренъ съ гліоксиловой кислотой (см. §§ 181 и 245).

*

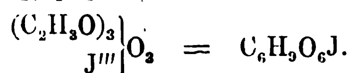
Смѣшанные минерально-органическіе ангидриды. 228. Сюда принадлежатъ, быть можетъ, нѣкоторыя изъ веществъ, принимаемыхъ за нитропроизводныя кислотъ, какъ, напр., нитропропіоновая и нитровалеріановая кислоты и проч. (ср. § 204). Ихъ химическое строеніе было бы въ такомъ случаѣ—



между тѣмъ какъ, считая ихъ за нитропроизводныя, подразумѣвается строеніе:

Съ чисто-теоретической точки зрѣнія, существованіе какъ тѣхъ, такъ и другихъ метамеровъ представляется возможнымъ.

Сюда же принадлежитъ вещество, представляющее смѣшанный ангидридъ уксусной кислоты и кислоты хлорноватистой $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$. Вещество это, метамерное съ монохлороуксусной кислотой, можетъ быть разсматриваемо или какъ аналогъ солей, заключающій хлоръ вмѣсто металла, т. е. какъ продуктъ замѣщенія воднаго водорода уксусной кислоты хлоромъ, или какъ хлорноватистая кислота, въ которой водный водородъ замѣщенъ ацетиломъ. Этому послѣднему взгляду, соотвѣтствуетъ, напр., реакція этого вещества съ этиленомъ, при чемъ, прямымъ соединеніемъ, происходитъ (Schützenberger и Lippmann) гликол-хлорацетинъ $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ (ср. § 160). Хлорноватисто-уксусный ангидридъ получается (Schützenberger) взаимнодѣйствіемъ хлорноватистаго и уксуснаго ангидридовъ, при низкой температурѣ, и представляетъ жидкость, разлагающуюся, при обыкновенной температурѣ, мало по малу, а при нагрѣваніи — со взрывомъ. Съ водою онъ даетъ уксусную и хлорноватистую кислоты. — Если вѣрны наблюденія Schützenberger'a, то всего интереснѣе, что для іода существуетъ подобное соединеніе, въ которомъ пай этого галоида, какъ и въ трехлористомъ іодѣ (ср. § 49), является трехатомнымъ и соединяетъ три остатка $[(C_2H_3O)O]'$ въ одну частицу:



Тѣло это образуется (по Schützenberger'у) при пропусканіи хлорноватистаго ангидрида въ смѣсь іода съ уксуснымъ ангидридомъ, и представляетъ кристаллы, расплывающіеся на воздухѣ и взрывающіе при нагрѣваніи.

228a. Къ минерально-органическимъ ангидридамъ можно причислить также ацето-пирофосфористую и ацето-пирофосфорную кислоту (Меншуткинъ). Первое изъ этихъ соединеній $P_2(C_2H_3O)H_3O_5 = [P(C_2H_3O)H_2O_3 + PH_3O_3] - H_2O$ [1]) получено при дѣйствіи PCl_3 на уксусную кислоту, второе—$P_2(C_2H_3O)H_3O_7 =$

$$\left.\begin{matrix} H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad \left.\begin{matrix} PO \\ PO \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} (C_2H_3O)H \end{matrix}\right\} O_2$$

— образуется при осторожномъ окисленіи перваго.

Наконецъ, при взаимнодѣйствіи хлористаго кремнія и сухой уксусной кислоты получается смѣшанный кремне-уксусный ангидридъ $\left.\begin{matrix} Si \\ (C_2H_3O)_4 \end{matrix}\right\} O_4$ (Friedel и Ladenburg). Кремне-уксусный ангидридъ представляетъ бѣлое, кристаллическое вещество, разлагающееся отъ дѣйствія воды съ шипѣніемъ на уксусную кислоту и гидратъ кремнекислоты.

Ангидриды многоатомныхъ кислотъ. 229. Между тѣмъ какъ частица ангидридовъ одноатомныхъ кислотъ происходитъ не иначе, какъ изъ двухъ частицъ кислоты, — ангидриды кислотъ двуатомныхъ (и, вообще, четноатомныхъ) могутъ образоваться прямымъ выдѣленіемъ воды изъ одной частицы кислоты, такъ какъ она содержитъ четное число паевъ гидратнаго водорода, нужное для образованія частицы воды. — Происходящіе такимъ образомъ ангидриды представляютъ, безъ сомнѣнія, вообще соединеніе радикала кислоты съ кислородомъ, т. е. содержатъ ту самую углеводородную группу, какая была въ кислотѣ, и столько же группъ CO, сколько въ ней было. Для выдѣленія воды, достаточно здѣсь, обыкновенно, просто одного нагрѣванія. Такимъ образомъ происходятъ какъ ангидриды двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ

---

[1]) Если фосфористую кислоту разсматривать не какъ $\left.\begin{matrix} P \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, а какъ $\left.\begin{matrix} PHO \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$, то можно также думать, что ацетилъ замѣщаетъ водородъ, связанный съ фосфоромъ непосредственно. Тогда ацето-пирофосфористая кислота не была бы настоящимъ минерально-органическимъ ангидридомъ.

(содержащіе два пая кислорода), такъ и ангидриды двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ (содержащіе 3 пая кислорода). Примѣрами могутъ служить: образованіе лактида $C_3H_4O_2$ (= вѣроятно $\left.\begin{cases}C_2H_4\\CO\end{cases}\right\}O$) изъ молочной кислоты (см. § 179), мелилотоваго ангидрида изъ мелилотовой кислоты, янтарнаго ангидрида $\left(C_4H_4O_3 = \text{вѣроятно} \left.\begin{cases}CO\\C_2H_4\\CO\end{cases}\right\}O\right)$ [1]) изъ янтарной кислоты, малеиноваго ангидрида изъ кислотъ малеиновой и фумаровой (см. § 187), камфарнаго и фталеваго ангидридовъ изъ камфарной и фталевой кислотъ и проч. Сюда же можетъ отнестись образованіе угольнаго ангидрида (углекислоты) CO_2, который, вмѣстѣ съ водою, является вездѣ, гдѣ можно было бы ожидать выдѣленія угольной кислоты $\left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Встрѣчаются, впрочемъ, для двуосновныхъ кислотъ, и исключенія: щавелевая кислота, теряя воду, не даетъ ангидрида, а разлагается [2]); изъ гликоловой же кислоты еще не удалось получить ангидридъ (гликолидъ изомерный съ глиоксаломъ и, вѣроятно, имѣющій химическое строеніе $\left.\begin{cases}CH_2\\CO\end{cases}\right\}O$) прямымъ путемъ, но онъ образуется при нагрѣваніи тартроновой кислоты (Dessaignes) или однохлороуксуснокислаго калія (Kekulé).

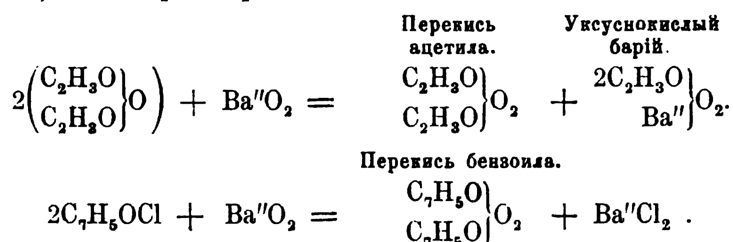
Всѣ упомянутые многоатомные ангидриды суть твердыя тѣла, и обладаютъ способностью, соединяясь съ водою, переходить въ соотвѣтствующія кислоты.

---

[1]) Теоретическая возможность существованія двухъ изомерныхъ лактидовъ, соотвѣтствующихъ двумъ изомернымъ молочнымъ кислотамъ, — двухъ янтарныхъ ангидридовъ и проч. — едва ли требуетъ поясненія.

[2]) Если вѣрны наблюденія Loew'а, то имъ добытъ щавелевый тіо-ангидридъ C_2S_3 (полуторносѣрнистый углеродъ) соотвѣтствующій ангидриду C_2O_3, не способному существовать. Тіо-ангидридъ этотъ, представляющій аморфное, бурое, нерастворимое тѣло, получается дѣйствіемъ амміака на тѣло $C_2H_2S_3$, аморфное, фіолетовобурое, отвѣчающее, по эмпирической формулѣ, гліоксиловой кислотѣ. Это же послѣднее образуется само при вліяніи амальгамы натрія на углесѣру и обработкѣ воднаго раствора получаемой смѣси, сначала (для удаленія ртути) сѣроводородомъ, а потомъ соляной кислотой. Оба упомянутыя сѣрнистыя соединенія производятъ со щелочами щавелевокислую соль.

Перекиси кислотныхъ радикаловъ. 230. Особый и весьма интересный разрядъ углеродистыхъ соединеній представляютъ такъ называемыя перекиси кислотныхъ радикаловъ, въ которыхъ эти радикалы являются соединенными съ числомъ паевъ кислорода вдвое бо́льшимъ, чѣмъ въ ангидридахъ. Неорганическими аналогами этихъ перекисей будутъ перекись водорода и двусѣрнистый водородъ, а изъ числа углеродистыхъ соединеній, онѣ соотвѣтствуютъ двутіо-эфирамъ (см. § 213). Какъ тамъ паи сѣры, — такъ здѣсь паи кислорода, по всей вѣроятности, связаны взаимно, составляя двуатомную группу (OO)″. Перекиси одноатомныхъ кислотныхъ радикаловъ получаются (Brodie) осторожнымъ дѣйствіемъ ангидридовъ и хлорангидридовъ на гидратную перекись барія. — Въ однихъ случаяхъ (у предѣльныхъ кислотъ) реакція идетъ лучше съ ангидридами, въ другихъ (у ароматическихъ кислотъ)—съ хлорангидридами:



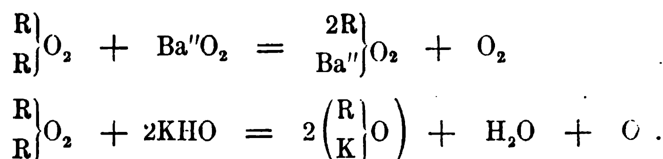
Перекись ацетила. Уксуснокислый барій.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right) + Ba''O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}2C_2H_3O\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2.$$

Перекись бензоила.

$$2C_7H_5OCl + Ba''O_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O_2 + Ba''Cl_2 .$$

Предѣльныя перекиси представляютъ жидкости, а ароматическія — твердыя кристаллическія вещества. Всѣ онѣ обнаруживаютъ сильно-окисляющее дѣйствіе, подобно перекиси водорода, и разлагаются быстро при нагрѣваніи, нѣкоторыя (уксусная) — даже съ сильнымъ взрывомъ. Ароматическія перекиси вообще постояннѣе предѣльныхъ. Перекись бензоила даетъ, съ перекисью барія и щелочами, слѣдующія (имѣющія, вѣроятно, мѣсто и для другихъ перекисей) реакціи, изъ которыхъ первая особенно интересна:

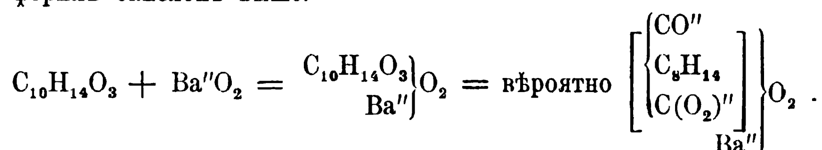


$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O_2 + Ba''O_2 = \left.\begin{matrix}2R\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2 + O_2$$

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O_2 + 2KHO = 2\left(\left.\begin{matrix}R\\K\end{matrix}\right\}O\right) + H_2O + O .$$

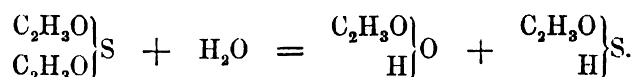
Для двуатомныхъ кислотъ (янтарной, молочной, камфарной), или ихъ производныхъ, перекиси тоже существуютъ, но ближе было наблюдаемо (Brodie) только особое производное камфарной

перекиси, болѣе постоянной, чѣмъ другія. Реакція, дающая начало этому производному, представляетъ прямое соединеніе: камфарный ангидридъ образуетъ съ перекисью барія вещество, являющееся камфарнокислымъ баріемъ, въ которомъ радикалъ камфорилъ окисленъ выше:



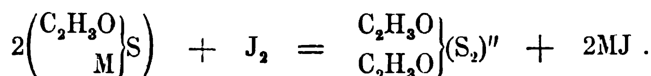
$$C_{10}H_{14}O_3 + Ba''O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_3\\ Ba''\end{matrix}\right\}O_2 = \text{вѣроятно} \left.\begin{matrix}\left[\left\{\begin{matrix}CO''\\ C_8H_{14}\\ C(O_2)''\end{matrix}\right]\right.\\ Ba''\end{matrix}\right\}O_2 .$$

Тіо-производныя и замѣщенныя производныя кислотныхъ ангидридовъ. 231. Изъ числа кислотныхъ тіо-ангидридовъ извѣстно весьма мало представителей. Сюда относится тіо-ангидридъ уксусный $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$ (Kekulé), получаемый дѣйствіемъ сѣрнистаго фосфора на уксусный ангидридъ и представляющій маслообразную жидкость. Сюда же, вѣроятно, принадлежитъ сульфобензоилъ Liebig'а и Wöhler'а — кристаллическое тѣло, полученное реакціей хлористаго бензоила съ сѣрнистымъ свинцомъ и представляющее, конечно, тіо-ангидридъ бензойный $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ C_7H_5O\end{matrix}\right\}S$. Первый изъ нихъ, съ водою, даетъ уксусную и тіо-уксусную кислоты:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}S + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ H\end{matrix}\right\}S.$$

Тіо-производное, соотвѣтствующее, съ одной стороны, перекисямъ, съ другой — дву-тіо-эфирамъ — двусѣрнистый ацетилъ $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}S_2$ — происходитъ (Kekulé и Linnemann) дѣйствіемъ іода на соли тіо-уксусной кислоты (ср. § 213):



$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ M\end{matrix}\right\}S\right) + J_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}(S_2)'' + 2MJ .$$

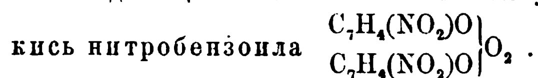
Двусѣрнистый ацетилъ представляетъ кристаллическую массу, плавящуюся при + 20°; съ водою легко разлагается на тіацетовую (тіо-уксусную) кислоту и сѣру, при чемъ, вѣроятно, происходитъ и уксусная кислота.

Соотвѣтствующее ему бензойное производное получается, повидимому, при нагрѣваніи бензойнаго ангидрида въ струѣ сѣро-

водорода (Mösling). Къ кислотнымъ тіо-ангидридамъ должна быть причислена также углесѣра CS_2.

Галоидныя производныя кислотныхъ ангидридовъ мало извѣстны, но безъ сомнѣнія, легко могутъ быть приготовлены соотвѣтственными способами. Что же касается нитропроизводныхъ, то извѣстны, напр., нитробензойный ангидридъ и смѣшанный бензойно-нитробензойный ангидридъ, представляющіе кристаллическія тѣла. Первый полученъ дѣйствіемъ хлорокиси фосфора на нитробензойнокислый натрій, второй — дѣйствіемъ хлористаго бензоила на ту же соль.

Перекись бензоила тоже можетъ нитроваться: при дѣйствіи на нее дымящейся азотной кислоты получается (Brodie) перекись нитробензоила



$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(NO_2)O \\ C_7H_4(NO_2)O \end{matrix}\right\} O_2 .$$

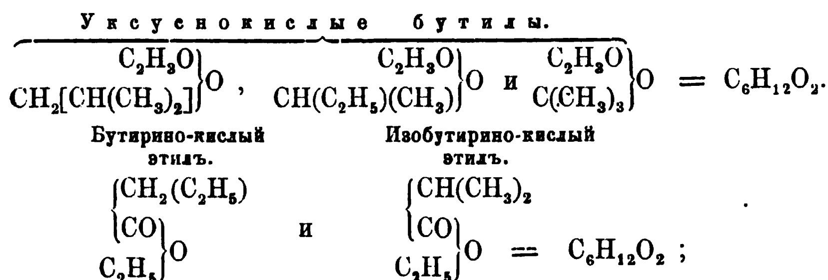
ДЕСЯТАЯ ГРУППА.

Сложные эфиры или алкогольно-кислотные ангидриды.

Общія отношенія сложныхъ эфировъ; ихъ изомерія и метамерія.
232. Соображенія, высказанныя выше относительно строенія ангидридовъ вообще (см. § 206), прилагаются и къ сложнымъ эфирамъ. Число этихъ веществъ, при всегдашнемъ различіи въ нихъ радикаловъ, связываемыхъ кислородомъ, очевидно, будетъ огромно: для всякой кислоты могутъ происходить сложные эфиры съ каждымъ изъ алкоголей и, наоборотъ, всякій алкоголь можетъ давать ихъ съ каждой кислотой. Кромѣ того, разумѣется, для многоатомной кислоты могутъ существовать эфиры, содержащіе нѣсколько различныхъ алкогольныхъ радикаловъ, а многоатомный алкоголь способенъ дать сложные эфиры, гдѣ входятъ радикалы нѣсколькихъ различныхъ кислотъ. Притомъ, кислотные радикалы, въ сложныхъ эфирахъ, могутъ принадлежать не только органическимъ, но и неорганическимъ кислотамъ. Сопоставленные съ алкоголемъ или съ кислотой, отъ которыхъ они произошли, сложные эфиры могутъ быть разсматриваемы или какъ продукты замѣщенія воднаго водорода (ср. § 206) въ алкоголѣ радикаломъ кислоты, или какъ продукты такого же замѣщенія въ кислотѣ радикаломъ алкогольнымъ. Они являются, съ этой точки зрѣнія, аналогами солей и дѣлаются отличнымъ пособіемъ для опредѣленія атомности алкоголя или атомности и основности кислоты (ср. §§ 122 и 163). Такое значеніе сложныхъ эфировъ увеличивается еще болѣе отъ того, что они почти всѣ летучи, и это даетъ возможность, опредѣляя плотность ихъ пара, судить о величинѣ частицы; кромѣ того, нѣкоторые сложные эфиры интересны еще и потому, что кислоты, которымъ они принадлежатъ, не существуютъ въ свободномъ состояніи (ср. § 190). Не смотря

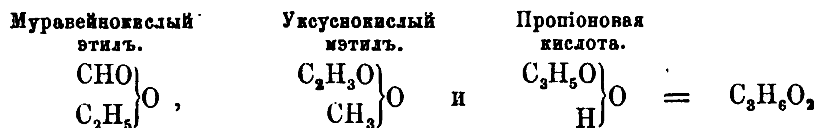
на извѣстную аналогію сложныхъ эфировъ съ солями, необходимо однако имѣть въ виду, что рядомъ съ аналогіей стоятъ и рѣзкія различія: щелочь и кислота, взятыя въ эквивалентныхъ количествахъ, всѣ сполна и немедленно входятъ въ реакцію, — алкоголь и кислота реагируютъ постепенно и только до извѣстныхъ предѣловъ (см. § 128); сильная кислота или сильная щелочь легко вытѣсняютъ слабую кислоту или щелочь изъ солянаго соединенія, но отнюдь не дѣлаютъ того же легко и быстро со сложными эфирами, а между тѣмъ, при достаточной продолжительности прикосновенія и достаточно возвышенной температурѣ, обыкновенно, не только щелочи способны разлагать (омылять) сложные эфиры, производя соль кислоты и выдѣляя алкоголь, но даже одна вода можетъ возрождать изъ нихъ кислоту и алкоголь, т. е., присоединяясь къ ангидриду, давать соотвѣтствующіе гидраты. Далѣе, соли, способныя къ обмѣнному разложенію и взятыя въ эквивалентныхъ количествахъ, взаимнодѣйствуютъ немедленно, и реакція оканчивается полнымъ превращеніемъ взятыхъ солей въ новыя, а эфиры, если и реагируютъ подобнымъ образомъ, то медленно, и реакція, не доходя до конца, останавливается на опредѣленной границѣ, подобно тому, какъ это бываетъ при взаимнодѣйствіи кислоты и алкоголя.

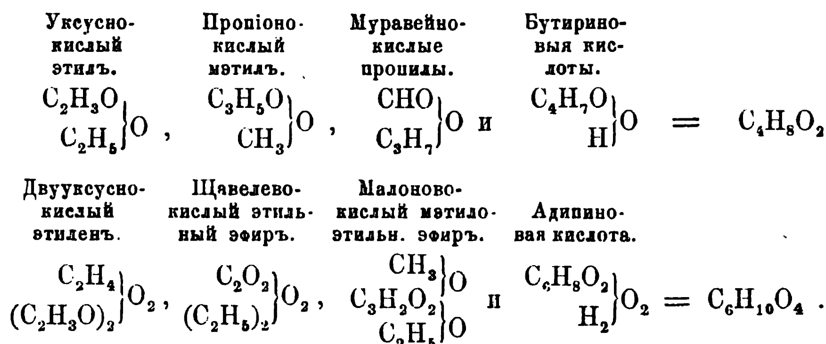
Многочисленность случаевъ изомеріи, метамеріи и полимеріи, для сложныхъ эфировъ, легко предвидѣть (ср. § 107). Изомерны могутъ быть сложные эфиры между собою; напримѣръ:



также изомерны двууксуснокислый этиленъ и двууксуснокислый этилиденъ (изъ альдегида) и проч.

Метамерны могутъ быть сложные эфиры, какъ между собою, такъ и съ кислотами; напримѣръ:

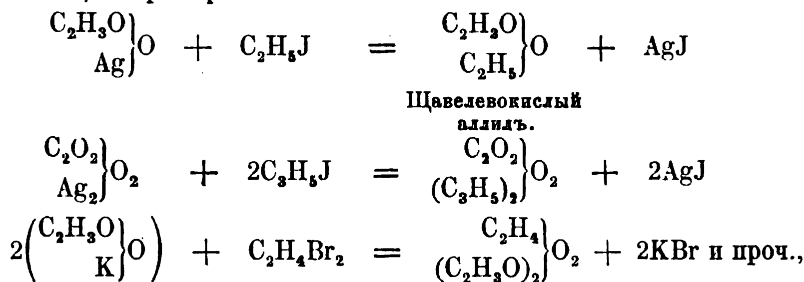




Тѣла втораго изъ приведенныхъ здѣсь изомерныхъ рядовъ полимерны съ альдегидомъ и окисью этилена.

Способы образованія сложныхъ эфировъ. 233. Посредственное соединеніе помощью кислорода, вообще происходитъ легче между радикалами разнородными — кислотными, съ одной стороны, и алкогольными съ другой, нежели между радикалами однородными, будутъ ли они кислотные или алкогольные. Въ самомъ дѣлѣ, напр., одноатомныя кислоты или алкоголи, будучи нагрѣваемы сами по себѣ безъ содѣйствія другихъ веществъ, не выдѣляютъ воды и не даютъ ангидридовъ, а если смѣшаны кислота и алкоголь, то, вообще, такая реакція происходитъ (см. § 128), при нагрѣваніи, а иногда — въ особенности, при употребленіи нѣкоторыхъ сильныхъ минеральныхъ кислотъ—и безъ нагрѣванія, образуется сложный эфиръ. Послѣдній случай представляетъ, напр., образованіе азотнокислаго этила $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}O$ дѣйствіемъ самой крѣпкой азотной кислоты на алкоголь,—образованіе азотнокислаго глицерина $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\3(NO_2)\end{matrix}\right\}O_3$ (глоноина, или, неправильно, нитроглицерина) дѣйствіемъ той же кислоты на глицеринъ и т. п. Присутствіе нѣкоторыхъ веществъ, поглощающихъ воду, естественно облегчаетъ образованіе сложныхъ эфировъ; напр., ихъ можно получать почти всегда, дѣйствуя сухимъ хлороводородомъ на смѣсь кислоты съ алкоголемъ. Образованіе эфира облегчается также нахожденіемъ одного изъ тѣлъ, назначенныхъ къ взаимнодѣйствію (обыкновенно — кислоты), въ состояніи выдѣленія. Такъ, напр., вообще можно получать сложные эфиры кислоты, перегоняя ея соль съ кислотою сѣрной и съ алкоголемъ.

Далѣе, сложные эфиры могутъ быть получаемы различными другими двойными разложеніями. Они происходятъ, напр., вообще при дѣйствіи галоидангидридовъ (преимущественно бром- и іод-ангидридовъ) алкоголей на соли (особенно серебряныя) кислотъ; напримѣръ:



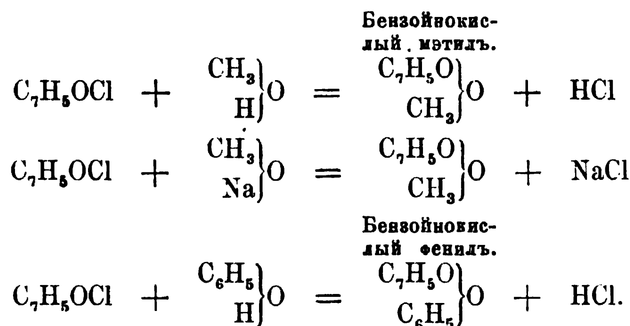
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + AgJ$$

Щавелевокислый аллилъ.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2C_3H_5J = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_3H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2AgJ$$

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) + C_2H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2KBr \text{ и проч.,}$$

или — при дѣйствіи кислотныхъ хлор- и бром-ангидридовъ на алкоголи или ихъ металлическія производныя; напримѣръ:



Бензойнокислый мэтилъ.

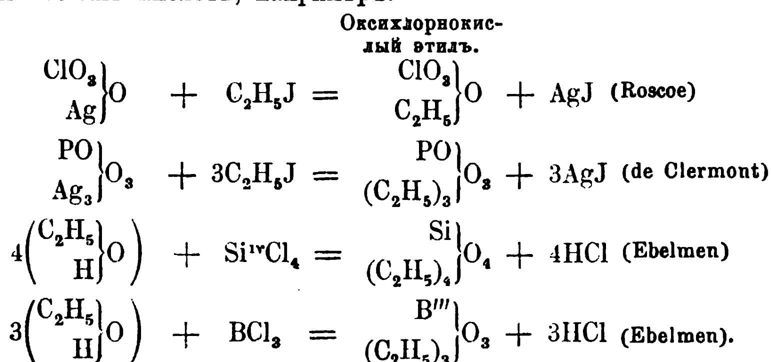
$$C_7H_5OCl + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\CH_3\end{matrix}\right\}O + HCl$$

$$C_7H_5OCl + \left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\CH_3\end{matrix}\right\}O + NaCl$$

Бензойнокислый фенилъ.

$$C_7H_5OCl + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

Такіе же случаи могутъ имѣть мѣсто и для эфировъ неорганическихъ кислотъ; напримѣръ:



Оксихлорнокислый этилъ.

$$\left.\begin{matrix}ClO_3\\Ag\end{matrix}\right\}O + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}ClO_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + AgJ \text{ (Roscoe)}$$

$$\left.\begin{matrix}PO\\Ag_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3C_2H_5J = \left.\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3AgJ \text{ (de Clermont)}$$

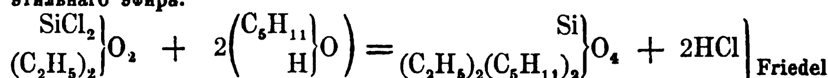
$$4\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + Si^{IV}Cl_4 = \left.\begin{matrix}Si\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4 + 4HCl \text{ (Ebelmen)}$$

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + BCl_3 = \left.\begin{matrix}B'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3HCl \text{ (Ebelmen).}$$

Если для подобныхъ реакцій берутъ вещества, частицы которыхъ представляютъ съ одной стороны сложные эфиры, съ дру-

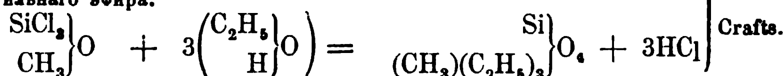
гой — хлорангидриды, то могутъ получаться сложные эфиры съ различными алкогольными радикалами; напримѣръ:

Дихлоргидринъ кремнекислаго этильнаго эфира.



$$\left.\begin{matrix}SiCl_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Si\\(C_2H_5)_2(C_5H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2HCl$$

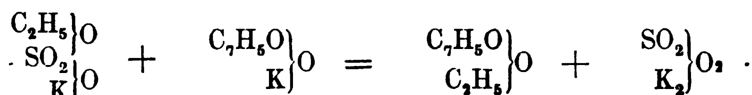
Трихлоргидринъ кремнекислаго метильнаго эфира.



$$\left.\begin{matrix}SiCl_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Si\\(CH_3)(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_4 + 3HCl$$

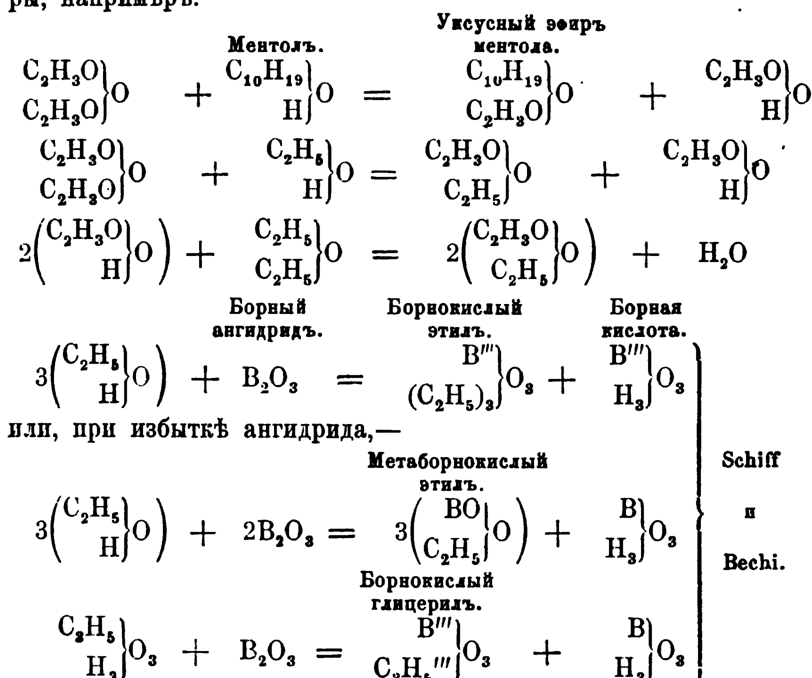
Friedel и Crafts.

Сложные эфиры происходятъ также двойнымъ разложеніемъ этило-сѣрнокислой соли съ солью кислоты, радикалъ которой хотятъ ввести въ соединеніе; напримѣръ:



$$\begin{matrix}C_2H_5\}O\\SO_2\\K\}O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 .$$

Далѣе, ангидриды кислотъ, дѣйствуя на алкоголи — или ангидриды алкогольные (эфиры простые и смѣшанные), дѣйствуя на кислоты, тоже могутъ, при нагрѣваніи, образовать сложные эфиры, напримѣръ:



Ментолъ. Уксусный эфиръ ментола.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right) + H_2O$$

Борный ангидридъ. Борнокислый этилъ. Борная кислота.

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + B_2O_3 = \left.\begin{matrix}B'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}B'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

или, при избыткѣ ангидрида,—

Метаборнокислый этилъ.

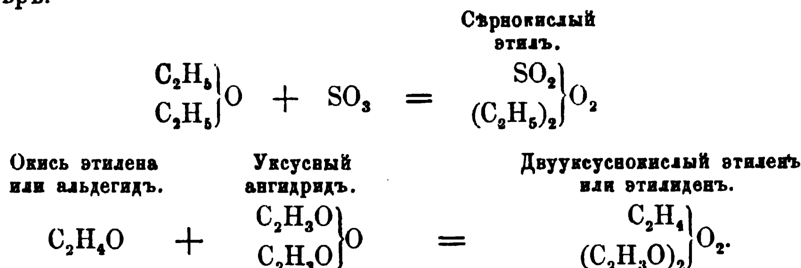
$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2B_2O_3 = 3\left(\left.\begin{matrix}BO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}B\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Борнокислый глицерилъ.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + B_2O_3 = \left.\begin{matrix}B'''\\C_3H_5'''\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}B\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Schiff и Bechi.

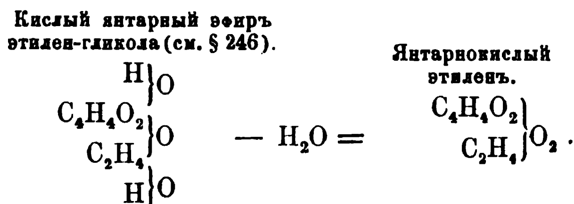
Взаимное соединеніе ангидридовъ кислотныхъ и алкогольныхъ можетъ также давать начало сложнымъ эфирамъ, напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + SO_3 = \left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$$

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Иногда встрѣчаются случаи образованія сложныхъ эфировъ окисленіемъ алкоголей; такъ, напр., изъ амильнаго алкоголя можетъ происходить валеріанокислый амилъ. Наконецъ, есть случаи образованія сложныхъ эфировъ изъ ангидридо-гидратовъ потерею воды при нагрѣваніи; напримѣръ:



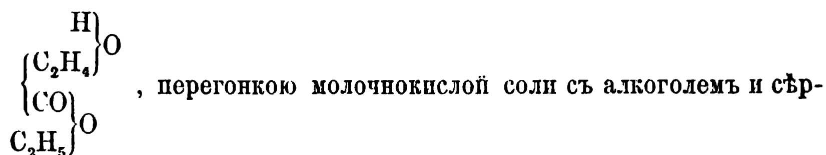
$$\begin{matrix}H\}O\\ \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\ H\}O\end{matrix} - H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ дѣйствіе ангидрида одной кислоты на сложный эфиръ другой кислоты можетъ вести къ образованію сложнаго эфира первой; такъ, напр., при нагрѣваніи борнаго и мышьяковистаго ангидрида съ эфирами кремневой кислоты получаются эфиры борной и мышьяковистой кислоты (Friedel, Crafts).

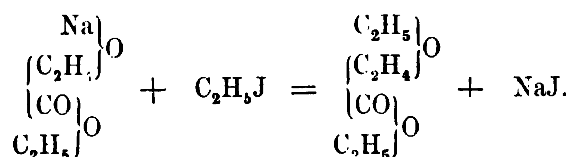
Стоитъ замѣтить, что вообще эфиры съ многоатомными алкогольными и кислотными радикалами $\left[\left.\begin{matrix}R''\\r''\end{matrix}\right\}O_2,\ \left.\begin{matrix}R'''\\r'''\end{matrix}\right\}O_3\right]$ образуются не легко и ихъ извѣстно очень мало (ср. § 142). Смотря по особеннымъ свойствамъ кислоты или алкоголя, та или другая реакція оказывается подходящею для полученія сложныхъ эфировъ. Такимъ образомъ не всѣ приведенные методы могутъ быть приложимы для полученія сложныхъ эфировъ данной кислоты и даннаго алкоголя.

Сложные эфиры — преимущественно, имѣющіе значительный вѣсъ частицы — распространены въ природѣ (ср. §§ 133, 149 и 171).

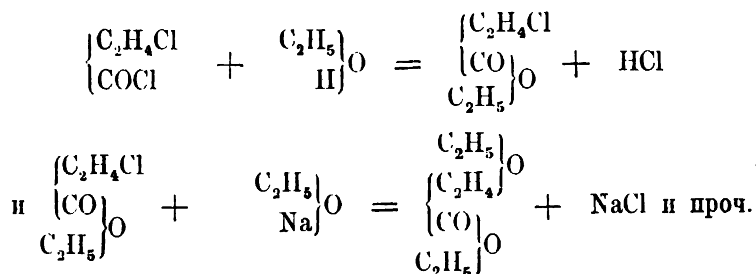
Сложноэфирныя вещества смѣшаннаго характера. 234. Въ кислотахъ, имѣющихъ атомность бо̀льшую основности, замѣщенію алкогольными радикалами можетъ подвергаться какъ водородъ кислотныхъ, такъ и водородъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ. Понятно, что эфиры, происходящіе такимъ образомъ, будутъ обладать, съ одной стороны, характеромъ алкогольныхъ ангидридовъ (простыхъ или смѣшанныхъ эфировъ), съ другой — характеромъ сложноэфирнымъ. Самые случаи образованія ихъ будутъ отвѣчать этой двойственности характера: замѣщеніе, въ кислотѣ, водорода кислотныхъ водяныхъ остатковъ вообще можетъ происходить при тѣхъ условіяхъ, при которыхъ образуются сложные эфиры, а замѣщеніе водорода алкогольныхъ водяныхъ остатковъ вообще совершается подъ условіями образованія алкогольныхъ ангидридовъ. Получивъ, напр., молочнокислый этильный эфиръ



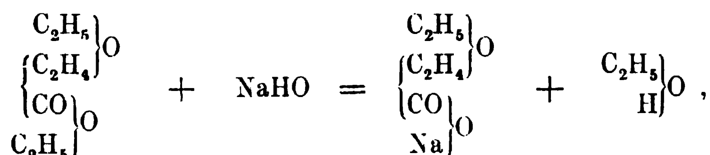
, перегонкою молочнокислой соли съ алкоголемъ и сѣрной кислотой, можно перейти, дѣйствіемъ натрія, сначала, къ металлическому производному, а потомъ, дѣйствіемъ іодистаго этила, къ молочнокислому двуэтильному эфиру:



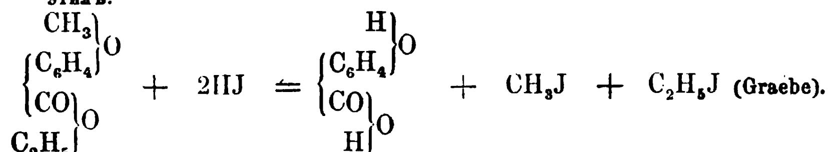
Далѣе, дѣйствуя хлористымъ лактиломъ (хлорангидридомъ хлоропропіоновой кислоты) на алкоголь, можно получить хлоропропіонокислый этилъ, а изъ него, дѣйствіемъ алкоголята натрія, приготовить молочнокислый двуэтильный эфиръ:



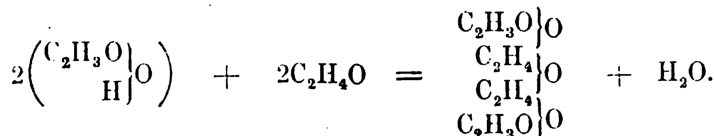
Разумѣется, что и отношеніе такихъ эфировъ къ щелочамъ будетъ соотвѣтствовать ихъ образованію: алкогольные ангидриды щелочами не разрушаются, а сложные эфиры разлагаются, образуя соль кислоты и алкоголь; согласно тому, напр., молочнокислый двуэтильный эфиръ, хотя бы щелочь взята была и въ избыткѣ, даетъ только реакцію:



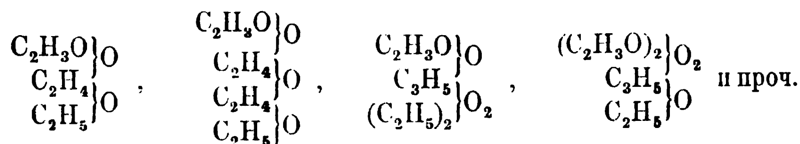
при дѣйствіи же на подобныя вещества іодистаго водорода можетъ происходить замѣщеніе обоихъ алкогольныхъ радикаловъ:



Другой родъ эфировъ съ двойственнымъ смѣшанно-сложнымъ характеромъ будетъ происходить, когда алкогольные радикалы— и въ томъ числѣ одинъ, по крайней мѣрѣ, многоатомный — вступаютъ въ посредственное соединеніе, помощью кислорода, съ одной стороны между собою, съ другой съ кислотными радикалами. Такъ, напр., изъ уксусной кислоты съ окисью этилена можетъ произойти уксусный двуэтиленный эфиръ:

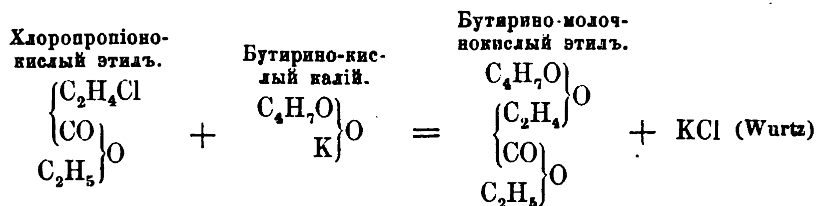


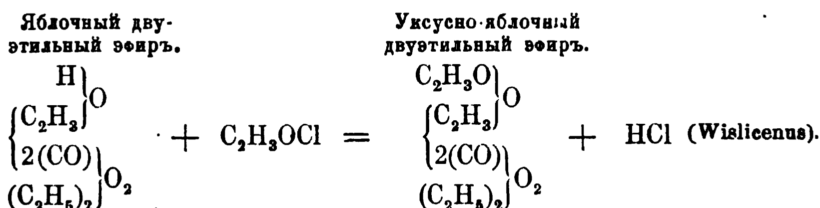
Указанными выше методами можно также, безъ сомнѣнія, приготовить и слѣдующіе эфиры:



Третій родъ эфирныхъ веществъ смѣшанно-сложнаго характера также соотвѣтствуетъ кислотамъ, въ которыхъ атомность

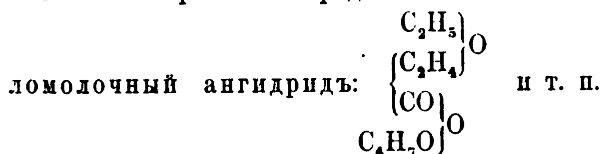
больше основности, и которыя, такимъ образомъ, содержатъ алкогольные гидроксилы. Эти эфирныя вещества происходятъ чрезъ замѣщеніе алкогольнаго водорода кислотъ радикаломъ кислотнымъ, между тѣмъ какъ кислотный водородъ тѣхъ же кислотъ замѣщенъ алкогольнымъ радикаломъ. Такъ какъ здѣсь кислотный радикалъ связанъ, такъ сказать, съ алкогольной стороной другаго кислотнаго радикала посредствомъ кислорода, то частицы имѣютъ алкогольный характеръ. Если не обращать вниманія на химическое строеніе радикала многоатомной кислоты, занимающей здѣсь мѣсто алкоголя, то такія соединенія представляются также какъ бы ангидридами кислотными. Такъ какъ водный водородъ алкогольный замѣщается кислотными радикалами легче, чѣмъ алкогольными, то приготовленіе этихъ тѣлъ вообще можетъ быть легко достигаемо, и количество введенныхъ кислотныхъ радикаловъ служитъ отличнымъ мѣриломъ количества алкогольныхъ водяныхъ остатковъ въ кислотѣ (ср. §§ 178, 191, 195 и 198). Образованіе такихъ тѣлъ происходитъ двойными разложеніями, соотвѣтствующими приведеннымъ выше для сложныхъ эфировъ; напримѣръ:





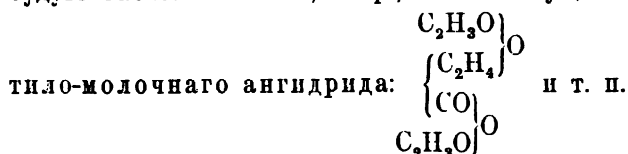
Далѣе, тѣла, могущія быть причисленными къ сложнымъ эфирамъ, по ихъ происхожденію отъ кислотъ, но въ сущности соотвѣтствующія, съ одной стороны, эфирамъ смѣшаннымъ, съ другой—ангидридамъ кислотъ—произойдутъ, если алкогольный водородъ многоатомной кислоты замѣстится алкогольнымъ—,а кислотный водородъ—кислотнымъ радикаломъ. Они, очевидно, могутъ быть изомерны съ тѣлами, о которыхъ сейчасъ было говорено, и содержатъ тѣ же самые замѣщающіе радикалы, но распредѣ-

ленные въ обратномъ порядкѣ. Таковъ былъ бы бутирино-эти-



ломолочный ангидридъ: $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ \begin{cases} C_2H_4 \\ CO \end{cases} \\ C_4H_7O \end{matrix}\right.$ $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ и т. п.

Наконецъ, принимая во вниманіе алкогольный характеръ кислотъ, имѣющихъ атомность бо̀льшую основности, можно причислять къ сложнымъ эфирамъ —и, вмѣстѣ, къ ангидридамъ кислотнымъ — тѣ вещества, въ которыхъ всѣ замѣщающіе радикалы будутъ кислотные. Такъ, напр., мыслимо существованіе двуацетило-молочнаго ангидрида:



тило-молочнаго ангидрида: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ \begin{cases} C_2H_4 \\ CO \end{cases} \\ C_2H_3O \end{matrix}\right.$ $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ и т. п.

Легко видѣть, что тѣла, изъ которыхъ простѣйшія только— и въ самомъ легкомъ очеркѣ — затронуты въ этомъ параграфѣ, будутъ разнообразны почти до безконечности, и представятъ безчисленные случаи изомеріи и метамеріи. При всемъ томъ, теорія ихъ строенія проста и ясна до такой степени, что всякія подробности были бы излишни.

Свойства сложныхъ эфировъ. 235. Сложные эфиры съ низкимъ и среднимъ вѣсомъ частицы представляютъ бо̀льшею частью удобоподвижныя жидкости, растворимыя до нѣкоторой степени въ водѣ, и бываютъ обыкновенно легче ея. Эфиры съ возвышеннымъ вѣсомъ частицы часто бываютъ тверды и кристалличны, иногда же аморфны. И здѣсь, какъ во многихъ другихъ случаяхъ, нѣкоторые простѣйшіе члены представляютъ интересное исключеніе, такъ, напр., щавелевокислый мэтильный эфиръ твердъ и кристалличенъ при обыкновенной температурѣ, плавится при 51° и кипитъ при 160°, а щавелевый этильный эфиръ, не смотря на свою меньшую летучесть (кипитъ при 186°), жидокъ при обыкновенной температурѣ. Всѣ эфиры, происходящіе отъ безцвѣтныхъ кислотъ, безцвѣтны. Большинство сложныхъ эфировъ летуче, если только частица ихъ не особенно сложна; летучестью обладаютъ даже, напр., эфиры огнепостоянной кремневой кислоты, летучи также эфиры фосфорнокислые и борнокислые. Сложные эфиры — преимущественно, простого состава— имѣютъ вообще проницательные характеристическіе запахи, не-

рѣдко напоминающіе запахъ извѣстныхъ плодовъ. На этомъ основывается употребленіе нѣкоторыхъ изъ нихъ подъ названіемъ искусственныхъ плодовыхъ эссенцій.

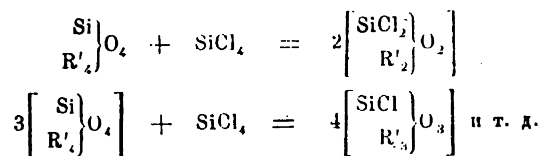
Сложные эфиры предѣльные вообще не оказываютъ рѣзкихъ химическихъ свойствъ, и способны только къ двойнымъ разложеніямъ. Впрочемъ, тѣ изъ этихъ эфировъ, которые замѣчательны по своему богатству кислородомъ (оксихлорнокислый этилъ, азотнокислые этилъ и глицеринъ), хотя и могутъ быть перегоняемы, но въ сухомъ состояніи имѣютъ способность, при быстромъ нагрѣваніи или толчкѣ, разлагаться со взрывомъ. Непредѣльные радикалы, легко вступающіе въ прямое соединеніе, вносятъ эту способность и въ свои эфиры. — Кромѣ общей большинству сложныхъ эфировъ склонности разлагаться съ водою и щелочами, при нагрѣваніи или просто, на соотвѣтствующіе гидраты или ихъ производныя (соли кислотъ), и кромѣ способности вступать другъ съ другомъ въ двойныя разложенія (см. § 232), сложные эфиры обладаютъ способностью дѣйствовать также и на алкоголи: при нагрѣваніи сложнаго эфира съ алкоголемъ образуется частью сложный эфиръ этаго послѣдняго, а часть алкоголя, котораго радикалъ заключался въ сложномъ эфирѣ, дѣлается свободною (Friedel и Crafts). Вѣроятно, подобныя дѣйствія могутъ также имѣть мѣсто между кислотою и сложнымъ эфиромъ.

Галоидныя кислоты разлагаютъ сложные эфиры при нагрѣваніи, на галоидангидридъ алкоголя и свободную кислоту (Gal) [1]. — Металлическій натрій можетъ замѣщать водородъ кислотнаго радикала въ сложномъ эфирѣ, производя твердыя вещества, способныя далѣе вымѣнивать свой натрій на алкогольный радикалъ и производить синтетически эфиры новыхъ кислотъ (Frankland и Duppa, см. § 166).

Хлоръ и бромъ дѣйствуютъ на сложные эфиры, какъ и вообще на органическія вещества, замѣщая водородъ пай за пай (см. ниже § 237).

---

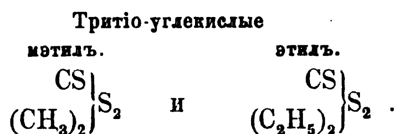
[1]) Если на сложный эфиръ многоатомной кислоты дѣйствовать ея галоидангидридомъ, то можно получить промежуточныя соединенія (галоидгидрины сложныхъ эфировъ). Такъ, напр., извѣстны слѣдующія реакціи (Friedel и Crafts):



$$\left.\begin{matrix}Si\\R'_4\end{matrix}\right\}O_4 + SiCl_4 = 2\left[\left.\begin{matrix}SiCl_2\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2\right]$$

$$3\left[\left.\begin{matrix}Si\\R'_4\end{matrix}\right\}O_4\right] + SiCl_4 = 4\left[\left.\begin{matrix}SiCl\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3\right] \text{ и т. д.}$$

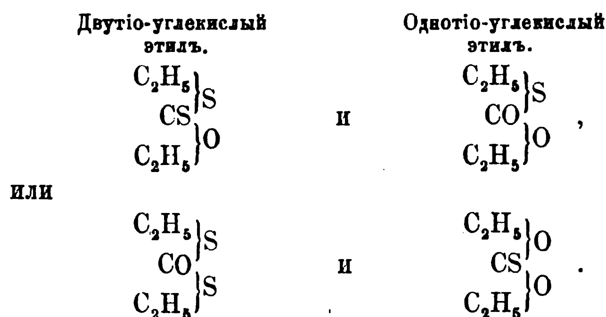
Тіо-производныя сложныхъ эфировъ. 236. Тіо-производныя сложныхъ эфировъ, если они содержатъ кислородъ и сѣру, очевидно, могутъ быть двухъ родовъ: сѣра можетъ находиться или въ радикалѣ кислоты, или служить связующимъ элементомъ между простыми радикалами. Такое различіе мыслимо и для тіо-кислотъ, но тамъ вовсе нѣтъ фактовъ, относящихся къ этимъ случаямъ изомеріи, а здѣсь, мѣсто сѣры въ частицѣ, хотя и не можетъ назваться достаточно опредѣленнымъ, но указывается съ нѣкоторою вѣроятностью самыми способами происхожденія веществъ. Такъ, напр., сложный тіо-эфиръ, полученный (Тютчевъ) дѣйствіемъ хлористаго бензоила на меркаптидъ натрія, будетъ, конечно, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. Сложно-эфирныя тіо-производныя извѣстны преимущественно для углекислаго этильнаго эфира— $\left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_5H_{10}O_3$— и для сложныхъ эфировъ кислоты фосфорной. Первыя будутъ имѣть эмпирическія формулы: — CR'_2S_3, $CR'OS_2$ и CR'_2O_2S; что же касается ихъ формулъ раціональныхъ, то для полныхъ тіо-производныхъ онѣ будутъ:



Тритіо-углекислые

метилъ.		этилъ.
$\left.\begin{matrix}CS\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}S_2$	и	$\left.\begin{matrix}CS\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}S_2$.

Строеніе же болѣе извѣстныхъ тіо-производныхъ, содержащихъ вмѣстѣ съ сѣрою и кислородъ, еще не установлено съ положительностью, и для нихъ могутъ быть приняты или раціональныя формулы:



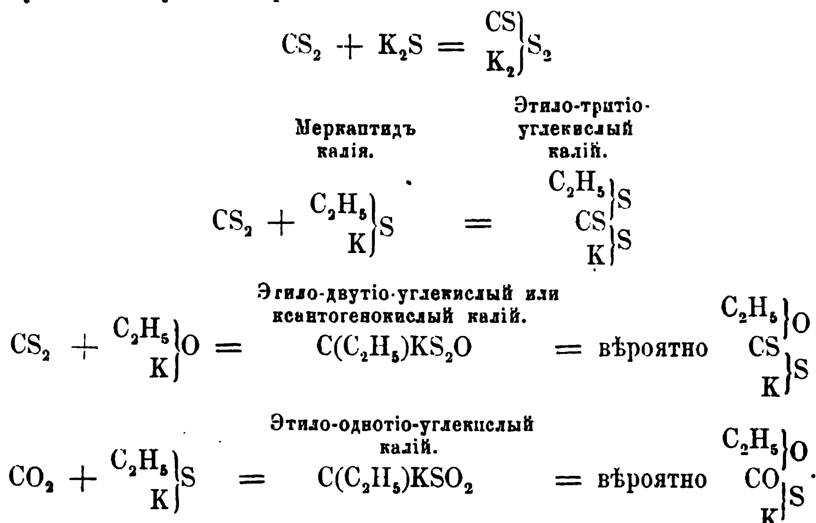
Двутіо-углекислый этилъ.		Однотіо-углекислый этилъ.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}S \quad \left.\begin{matrix}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	и	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}S \quad \left.\begin{matrix}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$,

или

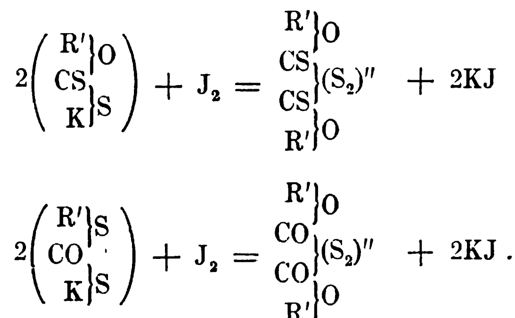
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}S \quad \left.\begin{matrix}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$	и	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Эфиры эти, представляющіе желтыя жидкости, получаются, замѣщая металлъ (двойными разложеніями), въ калійныхъ соот-

вѣтствующихъ соляхъ, алкогольнымъ радикаломъ; соли же образуются слѣдующими реакціями:



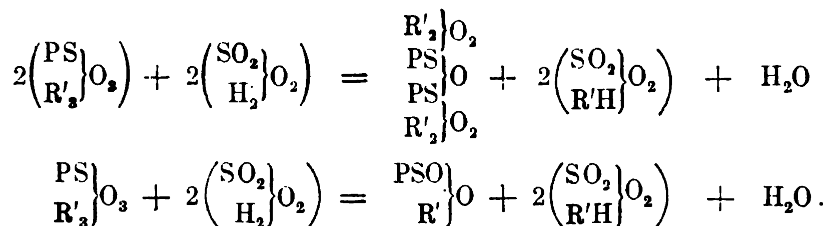
Интересно, что этило-тіо-углекислыя соли, подъ вліяніемъ іода, могутъ претерпѣвать реакцію, совершенно аналогичную съ тѣми, при которыхъ образуются двутіо-эфиры и двутіо-ангидриды кислотъ (см. §§ 213 и 231); а именно:



Тіо-фосфорнокислыхъ эфировъ, содержащихъ болѣе или менѣе сѣры вмѣсто кислорода, извѣстно довольно много (Carius), такъ что между $\left.\begin{matrix}PO\\R_3'\end{matrix}\right\}O_3$ и $\left.\begin{matrix}PS\\R_3'\end{matrix}\right\}S_3$ имѣется цѣлый рядъ переходныхъ веществъ, заключающихъ и кислородъ, и сѣру. — Ихъ происхожденіе и химическія отношенія отвѣчаютъ способамъ образованія и отношеніямъ сложныхъ эфировъ вообще. Тіо-фосфорнокислые эфиры происходятъ дѣйствіемъ P_2O_5 или P_2S_5 и, также

дѣйствіемъ $POCl_3$ или $PSCl_3$ на алкоголи или меркаптаны, и представляютъ, вообще, жидкости, болѣе или менѣе одаренныя чесночнымъ запахомъ. Здѣсь интересно то обстоятельство, что въ случаяхъ, гдѣ, судя по способу образованія, надо было бы ожидать происхожденія метамеровъ, напр., $\left.\begin{matrix}PS\\R_3\end{matrix}\right\}O_3$ и $\begin{matrix}R_2\}O_2\\PO\}S\\R\end{matrix}$, на дѣлѣ образуются тѣла тожественныя (Carius). Интересно также, что отъ тіо-эфировъ, отвѣчающихъ ортофосфорной кислотѣ $\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, можно переходить, дѣйствіемъ концентрированной сѣрной кислоты, къ тіо-эфирамъ, также содержащимъ болѣе или менѣе сѣры и отвѣчающимъ кислотамъ пирофосфорной $\begin{matrix}H_2\}O_2\\PO\\PO\}O\\H_2\}O_2\end{matrix}$ и метафосфорной $\left.\begin{matrix}PO_2\\H\end{matrix}\right\}O$ (Carius).

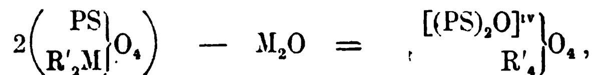
Такіе переходы основываются на выдѣленіи, изъ орто-тіо-фосфорныхъ эфировъ, элементовъ простаго эфира $\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O$, которые и даютъ съ сѣрной кислотой этилосѣрную кислоту; напримѣръ:



$$2\left(\left.\begin{matrix}PS\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) = \begin{matrix}R'_2\}O_2\\PS\\PS\}O\\R'_2\}O_2\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\R'H\end{matrix}\right\}O_2\right) + H_2O$$

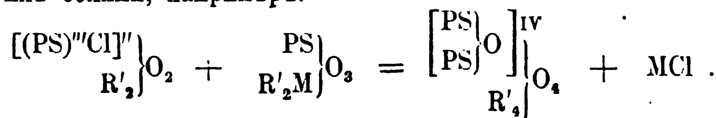
$$\left.\begin{matrix}PS\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) = \left.\begin{matrix}PSO\\R'\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\R'H\end{matrix}\right\}O_2\right) + H_2O.$$

Подобные же переходы могутъ совершаться, дѣйствіемъ сѣрной кислоты, отъ солей соотвѣтствующихъ эфиро-кислотъ; напримѣръ:



$$2\left(\left.\begin{matrix}PS\\R'_2M\end{matrix}\right\}O_4\right) - M_2O = \left.\begin{matrix}[(PS)_2O]^{IV}\\R'_4\end{matrix}\right\}O_4,$$

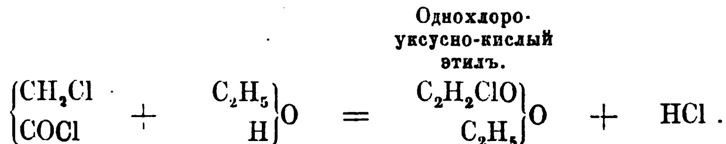
или двойнымъ разложеніемъ галоидангидридовъ этихъ кислотъ съ ихъ солями; напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}[(PS)'''Cl]''\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}PS\\R'_2M\end{matrix}\right\}O_3 = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}PS\\PS\end{matrix}\right\}O\right]^{IV}\\R'_4\end{matrix}\right\}O_4 + MCl.$$

По аналогіи фосфора съ азотомъ, и для этаго послѣдняго элемента можно ожидать соединеній соотвѣтствующихъ упомянутымъ. Въ самомъ дѣлѣ, опыты намекаютъ на существованіе бромангидрида $\left.\begin{matrix}[(NO)'''Br]'' \\ R'_2\end{matrix}\right\}O_2$, соотвѣтствующаго не существующей самостоятельно орто-азотной кислотѣ $\left.\begin{matrix}NO \\ H_3\end{matrix}\right\}O_3$ (Лисенко).

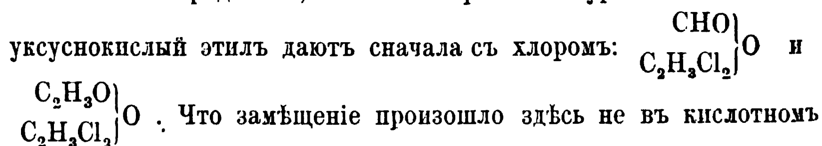
Галоидныя и нитро-производныя сложныхъ эфировъ. 237. Галоидныя производныя сложныхъ эфировъ, очевидно, могутъ распадаться на три категоріи — сообразно случаямъ замѣщенія. Замѣщеніе можетъ произойти или въ кислотномъ радикалѣ, или въ радикалѣ алкогольномъ, или, наконецъ, въ обоихъ радикалахъ. Между тѣлами этихъ категорій, разумѣется, возможны многочисленные случаи изомеріи. На дѣлѣ, впрочемъ, галоидныхъ производныхъ сложныхъ эфировъ изучено довольно мало, а нитропроизводныхъ — еще меньше. Тѣ изъ нихъ, гдѣ участвуетъ только замѣщенный кислотный радикалъ, получаются общими способами приготовленія сложныхъ эфировъ и, въ особенности, дѣйствіемъ галоидангидридовъ; напримѣръ:



$$\left\{\begin{matrix}CH_2Cl \\ COCl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{Однохлоро-уксусно-кислый этилъ.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + HCl.$$

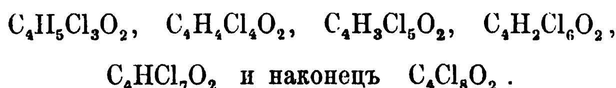
Пропуская хлороводородъ въ алкогольные растворы нитробензойной кислоты, получаютъ ея эфиры и проч.

Прямое дѣйствіе хлора или брома на сложные эфиры незамѣщенные, или на такіе, гдѣ уже есть замѣщенный кислотный радикалъ— даетъ возможность замѣщать водородъ и алкогольнаго, и кислотнаго радикаловъ. При дѣйствіи хлора на незамѣщенный сложный эфиръ, замѣщенію вообще подвергается, повидимому, прежде водородъ алкогольнаго радикала; такимъ образомъ муравейнокислый и уксуснокислый этилъ даютъ сначала съ хлоромъ: $\left.\begin{matrix}CHO \\ C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$ и



$\left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$. Что замѣщеніе произошло здѣсь не въ кислотномъ радикалѣ—доказывается тѣмъ, что изъ перваго изъ этихъ эфировъ, при дѣйствіи воды или щелочи, получается только муравейная и

уксусная кислота, а изъ второго—только уксусная кислота; спирта же вовсе не получается. При дальнѣйшемъ дѣйствіи хлора можетъ совершиться замѣщеніе водорода и въ кислотномъ радикалѣ. Въ самомъ дѣлѣ, изъ муравейнокислаго мэтила $\left.\begin{matrix}CHO\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ можно получить $\left.\begin{matrix}CClO\\CCl_3\end{matrix}\right\}O$, изъ муравейнокислаго этила— $\left.\begin{matrix}CClO\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O$, изъ уксуснокислаго мэтила — $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\CCl_3\end{matrix}\right\}O$, а для уксуснокислаго этила извѣстенъ цѣлый рядъ производныхъ (Leblanc), изъ которыхъ въ послѣднемъ тоже вовсе нѣтъ водорода, а именно:



$C_4H_5Cl_3O_2$, $C_4H_4Cl_4O_2$, $C_4H_3Cl_5O_2$, $C_4H_2Cl_6O_2$,

$C_4HCl_7O_2$ и наконецъ $C_4Cl_8O_2$.

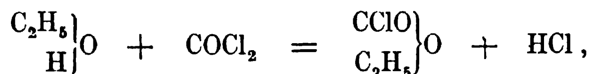
Химическое положеніе хлора, въ тѣхъ членахъ этого ряда, которые содержатъ водородъ, не достаточно извѣстно, но и здѣсь, вѣроятно, замѣщеніе простирается преимущественно на водородъ алкогольнаго радикала. По крайней мѣрѣ, семи-охлоренное производное этого ряда (твердое и кристаллическое) не тожественно, а только метамерно съ четырех-охлореннымъ эфиромъ трихлороуксусной кислоты $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2HCl_4\end{matrix}\right\}O$ (жидкимъ, получаемымъ дѣйствіемъ хлора на трихлороуксуснокислый этилъ, который, въ свой чередъ, метамеренъ съ трехохлореннымъ уксуснымъ этиломъ). Полнымъ охлореніемъ, отъ обоихъ этихъ метамеровъ съ 7-ю паями хлора, совершается, какъ и слѣдовало ожидать, переходъ къ одному и тому же тѣлу $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O$.

Въ тѣхъ сложныхъ эфирахъ, гдѣ радикалъ кислоты не заключаетъ водорода (углекислыхъ, щавелевокислыхъ), охлореніе идетъ тоже легко и можетъ простираться до полнаго замѣщенія.

Двойными разложеніями, хлоръ сложныхъ эфировъ, содержащійся въ кислотномъ радикалѣ, можетъ быть замѣщаемъ іодомъ (см. § 202).

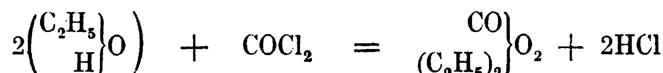
Вполнѣ замѣщенные продукты дѣйствія хлора на муравейнокислые эфиры интересны потому, что заключаютъ радикалъ, не извѣстной въ отдѣльности, хлоромуравейной кислоты (ср. § 226).

Эфиры съ тѣмъ же радикаломъ (хлороугольные) получаются при дѣйствіи избытка фосгена на алкоголи:



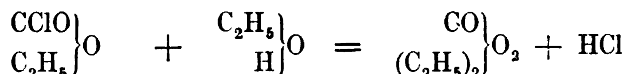
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + COCl_2 = \left.\begin{matrix}CClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HCl,$$

между тѣмъ какъ при избыткѣ алкоголя происходятъ съ фосгеномъ углекислые эфиры:



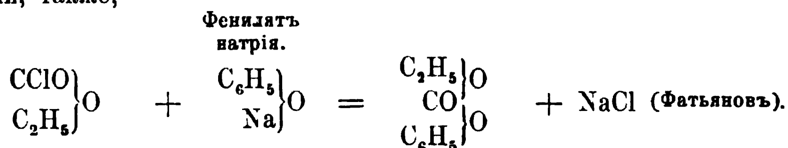
$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + COCl_2 = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2HCl$$

или



$$\left.\begin{matrix}CClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + HCl$$

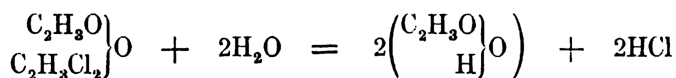
или, также,



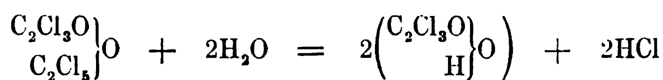
Фенилятъ натрія.

$$\left.\begin{matrix}CClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C_2H_5\}O\\CO\\C_6H_5\}O\end{matrix} + NaCl$$ (Фатьяновъ).

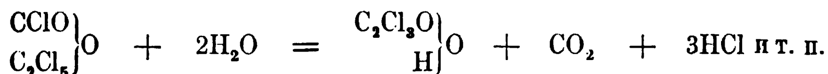
Извѣстныя въ настоящее время охлоренныя производныя сложныхъ эфировъ вообще жидки, но между содержащими значительное количество галоида есть и твердыя тѣла. Эфиры, гдѣ охлоренъ или обромленъ радикалъ кислоты, отличаются не рѣдко чрезвычайно острымъ, ѣдкимъ запахомъ (таковы: хлороугольные эфиры, однохлороуксусные—,однобромоуксусные эфиры) и бываютъ обыкновенно летучи безъ разложенія. Напротивъ, сложные эфиры съ охлореннымъ алкогольнымъ радикаломъ часто бываютъ мало прочны, и разлагаются легко водою, нагрѣваніемъ и т. п. Съ водою, они вообще даютъ двойное разложеніе; напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O + 2H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2HCl$$



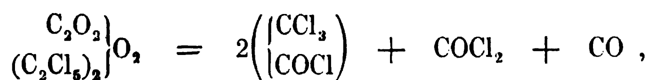
$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O + 2H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2HCl$$



$$\left.\begin{matrix}CClO\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\}O + CO_2 + 3HCl$$ и т. п.

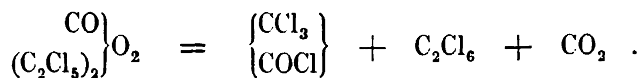
Изъ числа превращеній, происходящихъ при нагрѣваніи, интересны случаи перехода въ простѣйшіе полимеры. Такимъ

образомъ, полимерны между собою: сполна охлоренный муравейнокислый мэтилъ $\left.\begin{matrix}CClO\\CCl_3\end{matrix}\right\}O$ и $COCl_2$, и, дѣйствительно, при пропусканіи паровъ этого эфира чрезъ трубку нагрѣтую выше 300°, происходитъ фосгенъ. — Подобныя же отношенія — и способность болѣе сложнаго полимера превращаться (при 400°) въ болѣе простой — имѣютъ мѣсто для слѣдующихъ двухъ тѣлъ: сполна охлоренный уксуснокислый этилъ $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O$ переходитъ въ хлорангидридъ трихлороуксусной кислоты $\left\{\begin{matrix}CCl_3\\COCl\end{matrix}\right.$ (ср. § 226), а сполна охлоренный щавелевокислый этилъ даетъ при нагрѣваніи слѣдующее превращеніе:



$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2Cl_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 = 2\left(\left\{\begin{matrix}CCl_3\\COCl\end{matrix}\right.\right) + COCl_2 + CO\ ,$$

между тѣмъ какъ сполна охлоренный углекислый этилъ распадается при нагрѣваніи по уравненію:



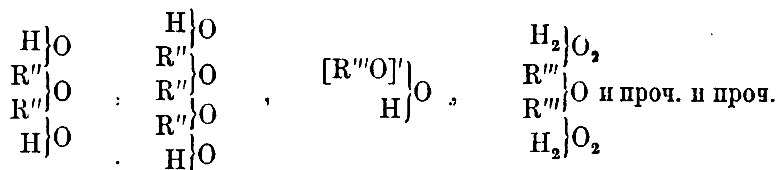
$$\left.\begin{matrix}CO\\(C_2Cl_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix}CCl_3\\COCl\end{matrix}\right\} + C_2Cl_6 + CO_2\ .$$

ОДИННАДЦАТАЯ ГРУППА.

Ангидридо-гидраты или неполные ангидриды.

Общая характеристика ангидридо-гидратовъ. 238. Для каждаго одноатомнаго простаго радикала R′ возможно только существованіе или гидрата (соединенія съ HO—водянымъ остаткомъ), или ангидрида (соединенія съ кислородомъ), но какъ скоро радикалъ многоатоменъ, то становятся возможными и промежуточныя стадіи, т. е. частицы, представляющія, съ одной стороны, окислы (ангидриды), съ другой — гидраты.

Такъ напр.: R″ и R‴ могутъ дать:



Такія ангидридо-гидратныя тѣла или неполные ангидриды многоатомныхъ радикаловъ, очевидно, должны быть чрезвычайно многочисленны и весьма разнообразны по количеству простыхъ радикаловъ, по ихъ эмпирическому составу и по количеству водяныхъ остатковъ. Если же принять во вниманіе, что химическое строеніе (раціональный составъ) простыхъ радикаловъ, въ свой чередъ, можетъ разнообразиться весьма значительно, и что строеніе это, вмѣстѣ со способами взаимнаго соединенія радикаловъ между собою и съ водяными остатками, опредѣляетъ химическій характеръ частицы, то понятною становится теоретическая возможность существованія почти безпредѣльнаго множества ангидридо-гидратныхъ частицъ — начиная съ довольно простыхъ и оканчивая весьма сложными — и возможность существованія, между ними, огромнаго числа изомеровъ, метамеровъ и полимеровъ. Дѣйствительныя границы такого разнообразія предстоитъ

опредѣлить будущему, но и теперь нельзя сомнѣваться въ томъ, что эти границы весьма широки, и что извѣстное составляетъ здѣсь едва замѣтную долю того, что можетъ существовать. — Тѣмъ не менѣе, однако же, общія отношенія ангидридо-гидратовъ могутъ быть разъяснены въ немногихъ словахъ и — опираясь на факты, изложенные въ предыдущихъ главахъ — предсказаны заранѣе. Водяной остатокъ, смотря потому, соединенъ онъ съ окисленнымъ — или съ гидрогенизированнымъ (см. § 126) паемъ угля, условливаетъ характеръ веществъ кислотный или алкогольный; такое значеніе водяныхъ остатковъ будетъ, разумѣется, имѣть мѣсто и въ ангидридо-гидратахъ. Если тѣло, принадлежащее къ этой группѣ, содержитъ одинъ водяной остатокъ, то оно можетъ быть одарено или кислотнымъ, или алкогольнымъ характеромъ; если же водяныхъ остатковъ въ частицѣ болѣе одного, то они могутъ быть не только всѣ кислотные, или всѣ алкогольные, но также — частью кислотные, частью алкогольные. Съ другой стороны, въ ангидридо-гидратахъ, (сверхъ кислорода группы (CO,HO), если ангидридо-гидратъ — кислый) присутствуетъ непремѣнно еще кислородъ (ангидридный). Этотъ кислородъ можетъ быть соединенъ или съ углеводородными простыми радикалами (какъ въ ангидридахъ алкогольныхъ), или съ радикалами окси-углеводородными (какъ въ ангидридахъ кислотныхъ), или одновременно съ тѣми и другими (одной единицей сродства съ углеводороднымъ, — другой единицей — съ окси-углеводороднымъ радикаломъ, какъ это бываетъ въ сложныхъ эфирахъ); онъ можетъ также заключаться въ частицѣ въ видѣ группы CO не соединенной съ водянымъ остаткомъ. (какъ въ кетонахъ), или въ группѣ CHO (какъ въ альдегидахъ). Если паевъ ангидриднаго кислорода въ частицѣ болѣе одного, то, разумѣется, могутъ имѣть мѣсто и разомъ нѣсколько упомянутыхъ случаевъ. Согласно всему сказанному, ангидридо-гидратъ пріобрѣтетъ, слѣдовательно, или характеръ ангидрида кислотнаго или характеры — сложно-эфирный, кетонный, альдегидный, или, наконецъ, будетъ обладать смѣшаннымъ характеромъ.

Такимъ образомъ химическій характеръ каждаго ангидридо-гидрата долженъ слагаться, по крайней мѣрѣ изъ двухъ — изъ характера, свойственнаго одному изъ разрядовъ гидратныхъ тѣлъ и характера, принадлежащаго одному изъ разрядовъ веществъ ангидридныхъ; но возможна, разумѣется, и бо́льшая смѣшанность характера: въ одной частицѣ ангидридо-гидратной мо-

гутъ быть соединены и характеры различныхъ гидратовъ, и характеры различныхъ ангидридовъ: мыслимо, напр., что ангидридо-гидратъ, по однимъ отношеніямъ, будетъ походить на алкоголи, потому что содержитъ алкогольные водяные остатки, по другимъ — на кислоты, потому что въ частицѣ есть группа (CO,HO), по третьимъ — на альдегиды, потому что въ немъ заключается группа (CHO), непосредственно соединенная съ углемъ другихъ группъ и т. д. Три упомянутые характера должны быть до извѣстной степени соединены, напр., въ частицѣ

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\CH(HO)\\CHO\end{matrix}\right. ,$$

если только она способна существовать.

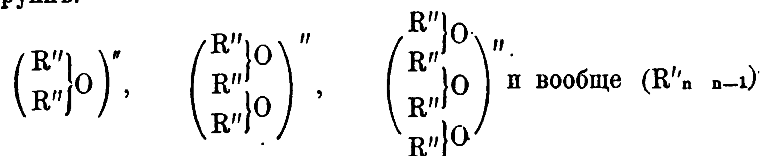
Далѣе, ангидридо-гидраты, какъ и ангидриды, могутъ представлять или цѣльныя частицы, гдѣ всѣ паи угля соединены между собою непосредственно, или — частицы, гдѣ простые радикалы связаны только помощью паевъ кислорода (ср. § 205). Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, имъ, какъ и не цѣльнымъ частицамъ ангидридовъ, будетъ принадлежать способность при помощи воды или другихъ частицъ, распадаться на болѣе простыя тѣла. Элементы воды или другихъ частицъ служатъ при этомъ для дополненія группъ, которыя, при помощи связующихъ паевъ кислорода, составляли частицу ангидридо-гидрата, такъ что эти группы дадутъ начало новымъ самостоятельнымъ частицамъ.

Понятно, что при безконечномъ разнообразіи химическаго строенія и химическаго характера ангидридо-гидратовъ, при постепенности переходовъ отъ одного характера къ другому и при сравнительно малой изслѣдованности этихъ веществъ, трудно и безполезно подвергать ихъ строгой классификаціи, а описывать сполна и особо каждую ихъ группу—совершенно не возможно.— При изслѣдованіи и номенклатурѣ этихъ веществъ, обыкновенно обращали вниманіе на одну, болѣе выдающуюся сторону свойствъ; такимъ образомъ, одни изъ ангидридо-гидратовъ называютъ кислотами, другіе — алкоголями, третьи — альдегидами, четвертые— сложными эфирами. Согласно тому, придется и здѣсь ограничиться указаніемъ на главныя черты ангидридо-гидратовъ алкогольныхъ, кислотныхъ, альдегидныхъ и сложно-эфирныхъ. Но при этомъ читатель пусть ставитъ на первомъ планѣ тѣ общія отношенія ихъ, которыя изложены въ этомъ параграфѣ.

а) Ангидридо-гидраты алкогольные.

239. Въ простѣйшемъ изъ случаевъ, сюда относящихся, часть воднаго водорода въ многоатомномъ алкоголѣ замѣщена одноатомными алкогольными радикалами (ср. §§ 147, 148 и 212), а сохранившіеся водяные остатки еще придаютъ веществу характеръ алкоголя бо́льшей или меньшей атомности. — Примѣрами могутъ служить: этилинъ гликола $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$, этилинъ и діэтилинъ глицерина $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O_2 \end{matrix}$ и $\left.\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O \end{matrix}$, двy-этил-маннитъ и пр. Такія соединенія могутъ вообще происходить общими способами образованія смѣшанныхъ эфировъ, напр., — дѣйствіемъ іодангидридовъ алкоголей одноатомныхъ на многоатомные алкоголи или на ихъ металлическія производныя, — дѣйствіемъ неполныхъ галоидангидридовъ многоатомныхъ алкоголей на металлическія производныя алкоголей одноатомныхъ и т. п. Иногда эти ангидридо-гидраты находятся готовыми и въ природѣ (см. § 147).

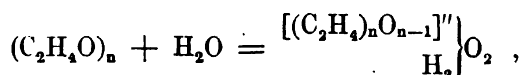
Далѣе является возможность неопредѣленнаго скопленія многоатомныхъ радикаловъ въ частицѣ ангидридо-гидратной; таковы такъ называемые поли-алкоголи. Простѣйшими представителями ихъ будутъ поли-этиленные алкоголи, представляющіе неполные, болѣе или менѣе сложные ангидриды этилен-гликола. Обозначая $C_2H_4 = R''$, получится слѣдующій рядъ двуатомныхъ группъ:



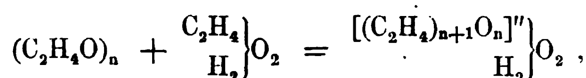
Каждая изъ этихъ группъ, въ соединеніи съ водяными остатками, представитъ двуатомное алкогольное вещество, способное съ одной стороны давать, какъ всѣ алкоголи, рядъ опредѣленныхъ производныхъ, съ другой, — при элиминированіи связующаго кислорода, — могущее распасться на частицы, содержащія радикалъ этиленъ одинъ только разъ. Образованіе поли-этиленныхъ алкоголей, представляющихъ густоватыя жидкости, тѣмъ менѣе летучія, чѣмъ сложнѣе ихъ частица — имѣетъ мѣсто при

соединеніи воды или этилен-гликола съ окисью этилена, и при дѣйствіи бромистаго этилена на гликолъ (Wurtz, Lourenço).

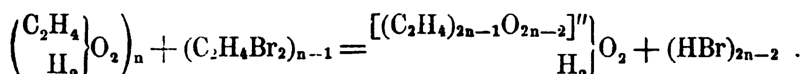
Степень усложненія поли-алкоголя опредѣляется количествомъ взаимнодѣйствующихъ частицъ, обыкновенно же, въ этихъ реакціяхъ, происходитъ сразу цѣлый рядъ поли-этиленныхъ алкоголей различной сложности; — вообще:



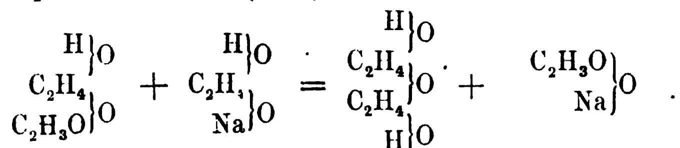
или



или



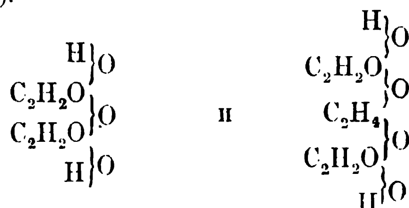
Чистая реакція образованія діэтиленнаго алкоголя имѣетъ мѣсто при двойномъ разложеніи одноуксуснаго эфира гликола съ мононатрій-гликолятомъ (Mohs):



Этой реакціей лучше всего обнаруживается, что двѣ этиленныя группы связаны между собою не непосредственно, а помощью кислороднаго пая.

Всѣ поли-этиленные алкоголи, хотя они и не получены изъ гликола прямою потерею воды, очевидно, представляютъ n частицъ гликола безъ (n—1) частицъ воды.

При окисленіи, вещества эти могутъ вымѣнивать, болѣе или менѣе, свой водородъ на кислородъ и производить ангидридо-гидратныя кислоты: изъ дву-этиленнаго и три-этиленнаго алкоголя получены, напр., дигликоловая и этилено-дигликоловая кислоты (Wurtz):



Подобное же образованіе болѣе и болѣе сложныхъ ангидридо-гидратовъ достигнуто для глицерина, (поли-глицерины), посредствомъ насыщенія его хлороводородомъ и нагрѣванія, или посредствомъ соединенія производныхъ особаго неполнаго ангидрида глицерина, такъ называемаго глицида (см. ниже) съ глицериномъ. — Общій законъ образованія будетъ здѣсь тотъ же, какъ и для поли-этиленныхъ алкоголей, но атомность поли-глицеринныхъ производныхъ должна, очевидно, увеличиваться по мѣрѣ усложненія. — Для образованія поли-алкоголя изъ n частицъ глицерина должно выдѣлиться (n—1) частицъ воды, а такъ какъ каждая частица глицерина содержитъ три водяныхъ остатка, и такъ какъ для образованія каждой частицы воды потребляется два водяныхъ остатка, то атомность поли-глицериннаго производнаго (количество содержащихся въ немъ водяныхъ остатковъ), заключающаго n разъ радикалъ C_3H_5, будетъ:

$$3n - 2(n - 1) = n + 2.$$

Подобныя же усложненія—и еще съ бо̀льшимъ разнообразіемъ—возможны, безъ сомнѣнія, и для алкоголей высшей атомности, но содержаніе ихъ въ этомъ отношеніи весьма мало изслѣдовано (см. ниже).

Почти излишне прибавлять, что кромѣ поли-алкогольныхъ производныхъ, содержащихъ бо̀льшее или меньшее число разъ одинъ и тотъ же радикалъ, возможны и такія, гдѣ радикалы эти различны. — Напримѣръ, при нагрѣваніи глицерина съ альдегидами (уксуснымъ, валеріановымъ, бензойнымъ), происходятъ, съ выдѣленіемъ воды, соединенія состава $C_3H_5\left\{\begin{matrix} H\}O \\ R''\}O_2 \end{matrix}\right.$, гдѣ R″ представляетъ углеводородную часть альдегидной частицы (C_2H_4— для уксуснаго альдегида и т. д.). Соединенія эти получили названіе ацетоглицерала, валероглицерала, бензоглицерала, (Гарничъ-Гарницкій и Меншуткинъ). — Съ другой стороны, производныя глицида соединяются не только съ глицериномъ, но и съ другими частицами (Truchot); такимъ путемъ могутъ тоже образоваться вещества, представляющія ангидридо-гидраты съ различными радикалами.

Сахаристые поли-алкогольные ангидридо-гидраты. 240. Хотя случаи образованія ангидридо-гидратовъ изъ алкоголей высшей атомности и остаются не изслѣдованными, но за то есть не мало при-

мѣровъ обратнаго превращенія: нѣкоторыя вещества, находящіяся въ природѣ — и преимущественно, весьма распространенныя въ растеніяхъ — обладаютъ свойствомъ, присоединяя воду подъ извѣстными условіями, распадаться и производить сахаристые алкоголи, къ которымъ, слѣдовательно, они относятся какъ ангидриды. Имѣя способность, въ то же время, давать съ растворами нѣкоторыхъ солей металлическія производныя, а съ кислотами образовать сложно-эфирныя производныя [1]), вещества эти, очевидно, содержатъ водяные остатки, и являются такимъ образомъ, ангидридо-гидратными тѣлами (ср. § 152). Одни изъ этихъ веществъ составляютъ твердый скелетъ растительныхъ тканей, вообще находясь въ нихъ въ организованной формѣ,—образуя стѣнки клѣточекъ, и отлагаясь въ клѣточкахъ и между клѣточками. Вещества эти могутъ быть названы общимъ именемъ древесины. Соединяются ли подъ этимъ именемъ дѣйствительно много химическихъ видовъ (целлюлозъ, парацеллюлозъ, фиброзъ, васкулозъ, кутинъ), какъ думаютъ нѣкоторые (Fremy), или будетъ это одно и то же вещество (древесина, целлюлозъ), получившее различное механическое строеніе—вопросъ еще не рѣшенный. Собственно такъ называемый целлюлозъ растворяется легко въ амміакальномъ растворѣ окиси мѣди (Schweizer), а нѣкоторыя изъ видоизмѣненій, отъ него отличаемыхъ, не растворяются въ этомъ реагентѣ вовсе или растворяются очень трудно (Fremy). Такое же различіе замѣчено и по отношенію различныхъ видоизмѣненій къ сѣрной кислотѣ и другимъ реагентамъ. Все это едва ли, однако, достаточно для полнаго различенія веществъ, какъ самостоятельныхъ химическихъ видовъ. — Къ древесинѣ стоитъ близко, по нерастворимости и другимъ свойствамъ, туницинъ (C. Schmidt, Berthelot), интересный по нахожденію своему въ животномъ царствѣ, — составляющій покровы многихъ асцидій или туникатовъ (Tunicata).

Другая группа тѣлъ, сюда относящихся, будутъ вещества крахмалистыя и камедистыя. Къ числу первыхъ относятъ крахмалъ, лихенинъ, инулинъ, гликогенъ, парамилонъ. Крахмалъ (Amylum, amidon), собственно такъ называемый, отлагается въ различныхъ частяхъ многихъ растеній—въ зернѣ (преимущественно у злаковъ), клубняхъ картофеля и проч., а ино-

[1]) Уксуснокислыя сложно-эфирныя производныя легко происходятъ, напримѣръ, при дѣйствіи на углеводы (крахмалъ, древесину и проч.) уксуснаго ангидрида (Schützenberger).

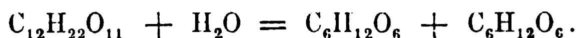
гда — въ корняхъ (нѣкоторыхъ aroideae) и стебляхъ (у цикадъ и различныхъ видовъ пальмъ). Онъ является обыкновенно въ видѣ зернышекъ, болѣе или менѣе мелкихъ, и составляетъ питательный запасъ растеній. Въ холодной водѣ и алкоголѣ крахмалъ не измѣняется; въ горячей водѣ, при растираніи, а также и въ холодной — при пособіи нѣкоторыхъ реагентовъ — онъ разбухаетъ, образуя крахмальный клейстеръ; при нагрѣваніи до 100°, переходитъ въ растворимое видоизмѣненіе, а при 160°—въ декстринъ (см. ниже). Діастазъ (см. § 155), слюна, панкреатическій сокъ и различные реагенты (въ особенности разведенная сѣрная кислота при кипяченіи) тоже могутъ превращать его: сначала — въ растворимое видоизмѣненіе, потомъ—въ декстринъ, и наконецъ—въ декстрозъ (см. § 232). Съ іодомъ крахмалъ даетъ темносинее окрашеніе. Лихениномъ называется крахмалистое вещество, способное разбухать въ холодной водѣ, а съ горячей образовать слизистый растворъ, и находящееся во многихъ поростахъ. Инулинъ (геленинъ) встрѣчается въ корняхъ многихъ растеній (Jnula, цикорія, георгинъ и проч.). Въ холодной водѣ онъ разбухаетъ, въ горячей — растворяется; растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Гликогенъ походитъ на инулинъ, но находится въ печени (Cl. Bernard) и въ плацентѣ человѣка и другихъ высшихъ животныхъ. Парамилонъ открытъ въ одной породѣ инфузорій (Euglena viridis); онъ не растворимъ въ водѣ, но растворяется въ щелочахъ.

Именемъ камедистыхъ веществъ называютъ вообще тѣла, весьма распространенныя въ растительномъ царствѣ, въ сухомъ видѣ представляющія безформенныя прозрачныя хрупкія массы, съ водою разбухающія въ студенистую слизь, какъ, напримѣръ, бассоринъ, трагантъ, вишневая камедь, или дающія клейкій растворъ, какъ, напримѣръ, аравійская камедь (изъ разныхъ породъ акацій) и проч. Послѣднія двѣ камеди, по нѣкоторымъ наблюденіямъ (Fremy), суть известковыя соли особыхъ слабыхъ кислотъ камедной (ac. gummique) и метакамедной (ac. metagummique), легко превращаемыхъ одна въ другую. Къ числу камедей причисляютъ еще вещество, образующееся, вмѣстѣ съ маннитомъ, при слизевомъ броженіи (см. § 155), и декстринъ—продуктъ превращенія крахмала. Послѣднее тѣло, встрѣчающееся, повидимому, и въ растеніяхъ, сильно вращаетъ плоскость поляризаціи вправо.

Къ числу собственно-сахаристыхъ ангидридо-гидратовъ

принадлежатъ: сахарозъ (обыкновенный или тростниковый сахаръ), лактозъ (молочный сахаръ), мелитозъ, мелезитозъ, трегалозъ (микозъ). Вещества эти, находящіяся готовыми въ природѣ, вообще растворимы болѣе или менѣе легко, способны кристаллизоваться, и всѣ вращаютъ, въ различной степени, плоскость поляризаціи вправо. Сахарозъ кромѣ сахарнаго тростника, сахарнаго клена и свекловицы, содержится еще во множествѣ растеній, то въ стебляхъ (у многихъ злаковъ), то въ клубняхъ, то въ плодахъ—преимущественно въ недозрѣлыхъ и проч.; лактозъ отысканъ только въ молокѣ млекопитающихъ. О нахожденіи мелитоза и мелезитоза было говорено выше (§ 154), а трегалозъ найденъ (Berthelot) въ такъ называемой трегалѣ (особой восточной маннѣ, происходящей, какъ полагаютъ, отъ какого то насѣкомаго, живущаго на растеніи изъ рода Echinops)—и въ спорыньѣ (Wiggers, Mitscherlich).

241. По отсутствію рѣзкихъ химическихъ свойствъ и по распространенію въ растеніяхъ, всѣ упомянутыя вещества — древесинныя, крахмалистыя, камедистыя и сахаристыя — называютъ иногда индифферентными растительными — или также индифферентными безазотными веществами, а по эмпирическому составу, даютъ имъ, вмѣстѣ съ глюкозами и нѣкоторыми другими сахарами (см. ниже въ этомъ §), имя углеводовъ (Kohlenhydrate). Въ самомъ дѣлѣ, во всѣхъ этихъ тѣлахъ, число паевъ водорода вдвое болѣе, чѣмъ кислорода, такъ что они представляютъ какъ бы соединенія угля съ водою. — Вѣсъ частицы ангидридо-гидратныхъ углеводовъ вообще мало извѣстенъ. Для сахаристыхъ ангидридо-гидратовъ, освобожденныхъ отъ кристаллизаціонной воды, анализъ даетъ одинъ и тотъ же составъ $C_{12}H_{22}O_{11}$, и при аналогіи ихъ свойствъ и распаденій, можно полагать, что сахары эти дѣйствительно всѣ между собою изомерны или метамерны, а не полимерны. Дѣйствительно, всѣ они распадаются— одни легче, другіе труднѣе, при дѣйствіи разведенныхъ минеральныхъ кислотъ и нагрѣваніи (а сахарозъ также при дѣйствіи дрожжеваго настоя) — согласно уравненію:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Два члена (изомерные или тожественные между собою) второй половины этого уравненія для различныхъ сахаристыхъ ангидридо-гидратовъ различны: для сахароза, это будетъ превращенный сахаръ (sucre interverti, смѣсь частичныхъ количествъ декстроза и левюлоза), для мелитоза—эйкалинъ и глюкоза (вѣ-

роятно декстрозъ), для лактоза — галактозъ[1]), для мелезитоза и трегалоза, кажется, — декстрозъ (см. § 154). Интересно, что для сахароза, соотвѣтствующее распаденіе имѣетъ мѣсто и при нагрѣваніи до 160° (Gélis) безъ воды; тогда происходятъ изъ него декстрозъ и левюлозанъ $C_6H_{10}O_5$ (см. § 154). Крахмалистыя, камедистыя и древесинныя вещества отвѣчаютъ большею частью простѣйшей формулѣ $C_6H_{10}O_5$, но частица ихъ, вѣроятно, значительно сложнѣе.

Всѣ вещества, о которыхъ идетъ здѣсь рѣчь, довольно легко окисляются, но труднѣе, чѣмъ глюкозы. Продукты ихъ окисленія тѣ же, какъ и этихъ послѣднихъ: съ азотной кислотой, одни изъ нихъ тоже даютъ только щавелевую и сахарную кислоты, другія — еще и слизевую кислоту (ср. §§ 154, 186 и 198). Виннокаменныя кислоты могутъ также происходить изъ нихъ при окисленіи (ср. § 194).

Къ числу сахаровъ принадлежатъ еще нѣкоторыя тѣла состава $C_6H_{12}O_6$: сорбинъ, добытый изъ сока ягодъ рябины (Pelouze), инозитъ, найденный въ мускулахъ сердца (Scherer), въ легкихъ, почкахъ, селезенкѣ, печени (Cloetta), мозгѣ (Müller), и въ незрѣлыхъ турецкихъ бобахъ (Vohl), — эйкалинъ и различныя глюкозоподобныя вещества разнаго происхожденія. Натура этихъ веществъ вообще не достаточно извѣстна.

Общая характеристика образованія ангидридовъ полныхъ и неполныхъ. Глицидъ и его аналоги. 242. Когда частица гидратнаго вещества содержитъ два водяныхъ остатка, то становится возможнымъ (ср. §§ 210 и 229) выдѣленіе воды изъ одной частицы этого вещества. Та же возможность существуетъ, разумѣется, и для гидратовъ болѣе чѣмъ двуатомныхъ, но происходящее вещество можетъ тогда еще заключать водяные остатки и являться ангидридо-гидратомъ. Наконецъ, поли-соединенія ангидридо-гидратныя тоже могутъ выдѣлять воду изъ одной своей частицы, если содержатъ для того достаточно водяныхъ остатковъ, и тоже могутъ, если не всѣ эти остатки выдѣлятся, производить новые ангидридо-гидраты. — Говоря вообще, изъ одной частицы всѣхъ гидратовъ многоатомныхъ, представляющихъ цѣльныя или нецѣльныя частицы, могутъ выдѣляться, на счетъ ихъ водяныхъ остатковъ (прямымъ или косвеннымъ путемъ), элементы

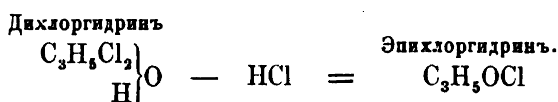
[1]) По новымъ изслѣдованіямъ (Фудаковскій) лактозъ распадается на двѣ различныхъ глюкозы.

воды, при чемъ изъ n(HO), бывшихъ въ частицѣ, выдѣляется $\frac{n}{2}$ (H_2O), а $\frac{n}{2}$ паевъ кислорода остаются въ происходящей новой частицѣ, содержащей то же количество угля, какое было въ гидратѣ. Изъ гидрата четноатомнаго, при такомъ превращеніи, могутъ уйти всѣ водяные остатки, и получится ангидридъ, но могутъ выдѣлиться также, изъ одной частицы (за исключеніемъ частицы дигидратовъ), не всѣ водяные остатки; тогда произойдетъ ангидридо-гидратъ. Изъ одной частицы нечетноатомнаго гидрата (за исключеніемъ одноатомныхъ) могутъ выдѣлиться, въ видѣ элементовъ воды, бóльшее или меньшее число водяныхъ остатковъ, но такъ какъ въ частицѣ долженъ сохраниться хотя одинъ такой остатокъ, то произойдетъ всегда ангидридо-гидратъ.

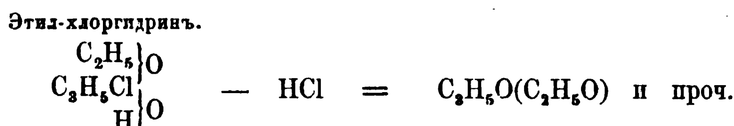
Независимо отъ такихъ превращеній одной частицы гидратовъ, всѣ тѣла, содержащія водяныя остатки, могутъ выдѣлять воду изъ нѣсколькихъ частицъ сразу; тогда кислородъ связываетъ остатки частицъ, и происходитъ болѣе сложная частица, заключающая весь углеродъ, который былъ въ частицахъ, вступившихъ въ реакцію. Изъ n частицъ гидрата при этомъ выдѣляется, по меньшей мѣрѣ, (n—1) частицъ воды, и въ самомъ дѣлѣ, для связи n группъ, надо, по крайней мѣрѣ, (n—1) паевъ кислорода. Само собою разумѣется, что выдѣленіе бóльшаго чѣмъ (n—1) количества частицъ воды здѣсь тоже возможно, если участвующія въ реакціи частицы заключаютъ достаточное количество водяныхъ остатковъ.

Результатомъ выдѣленія воды изъ нѣсколькихъ частицъ гидратнаго вещества можетъ быть, само собою разумѣется, или образованіе ангидрида—если ушли всѣ водяные остатки, или ангидридо-гидрата—если часть водяныхъ остатковъ еще сохранилась въ новой усложненной частицѣ. Объ алкогольныхъ ангидридо-гидратахъ, происходящихъ изъ многихъ частицъ гидрата, было говорено выше; что же касается до ангидридо-гидратовъ, происходящихъ изъ одной частицы гидратнаго вещества, то они, вообще, мало изслѣдованы. Повидимому, всѣ алкоголи высшей атомности способны образовать легко или подобные ангидридо-гидраты, или ихъ ближайшія производныя. Такъ, для глицерина, извѣстенъ цѣлый рядъ веществъ, представляющій замѣщенныя производныя такъ называемаго глицида $C_3H_6O_2$ (вѣроятно $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''O\\ H\end{matrix}\right\}O =$

$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 - H_2O$), не извѣстнаго въ видѣ самостоятельной частицы (Reboul). Сюда относятся: эпихлоргидринъ или хлорангидридъ глицида C_3H_5OCl, этилинъ глицида $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ и проч. Всѣ эти вещества могутъ быть получаемы потерею HCl изъ соотвѣтствующихъ неполныхъ, простыхъ или замѣщенныхъ хлорангидридовъ глицерина, дѣйствіемъ ѣдкаго кали; напримѣръ:

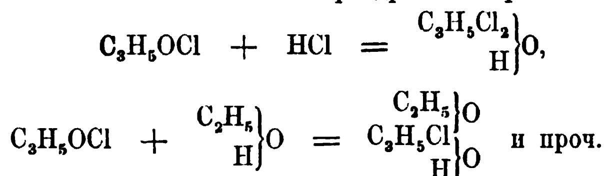


$$\left.\begin{matrix}C_3H_5Cl_2\\H\end{matrix}\right\}O - HCl = C_3H_5OCl$$



$$\begin{matrix}C_2H_5\}O\\C_3H_5Cl\\H\}O\end{matrix} - HCl = C_3H_5O(C_2H_5O)$$ и проч.

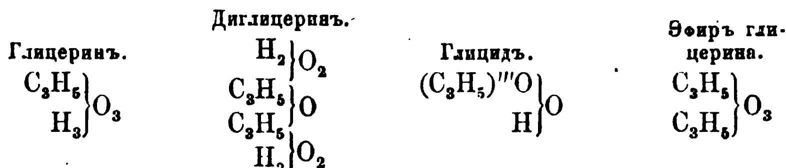
Производныя эти изомерны съ производными пропіоновой кислоты: эпихлоргидринъ — съ хлористымъ пропіониломъ, этилглицидъ — съ пропіонокислымъ этиломъ, и эта изомерія, очевидно, указываетъ, что, въ глицидныхъ производныхъ, хлоръ и замѣщенный водяной остатокъ связаны непосредственно не съ окисленнымъ углемъ (т. е. не съ CO″). Съ другой стороны, способность къ прямому соединенію, которою эти вещества обладаютъ, не смотря на то, что они, по всей вѣроятности, предѣльны, напоминаетъ окиси этиленныхъ углеводородовъ. Въ самомъ дѣлѣ, эпихлоргидринъ можетъ давать съ хлороводородомъ дихлоргидринъ, съ этильнымъ алкоголемъ — этил-хлоргидринъ и проч.



$$C_3H_5OCl + HCl = \left.\begin{matrix}C_3H_5Cl_2\\H\end{matrix}\right\}O,$$

$$C_3H_5OCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C_2H_5\}O\\C_3H_5Cl\\H\}O\end{matrix}$$ и проч.

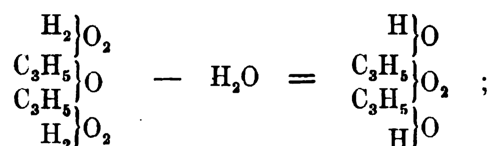
Стоитъ замѣтить, что глицеринные ангидриды являются совершенными аналогами ангидридовъ фосфорной кислоты:



Глицеринъ.	Диглицеринъ.	Глицидъ.	Эѳиръ глицерина.
$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\begin{matrix}H_2\}O_2\\C_3H_5\\C_3H_5\}O\\H_2\}O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O_3$

Ортофосфорная кислота.	Пирофосфорная кислота.	Метафосфорная кислота.	Фосфорный ангидридъ.
$\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}H_2\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\H\end{matrix}\right\}O$	P_2O_5 .

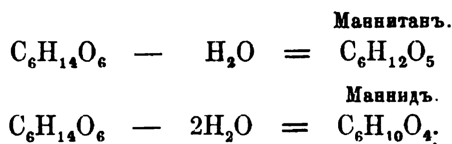
Для диглицерина, въ свой чередъ, извѣстенъ ангидридъ, происходящій потерею воды безъ усложненія (Lourenço) и называемый диглицидомъ:



$$\left.\begin{matrix}H_2\end{matrix}\right\}O_2 \; \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O \; \left.\begin{matrix}H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad - \quad H_2O \quad = \quad \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}O \; \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O_2 \; \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}O \;;$$

для триглицерина, можетъ существовать триглицидъ и т. д. [1]).

Образованіе ангидридо-гидратовъ, потерею воды изъ одной частицы, извѣстно и для высшихъ алкоголей. Такъ для маннита извѣстны маннитанъ и маннидъ (Berthelot):



Маннитанъ.

$$C_6H_{14}O_6 \quad - \quad H_2O \quad = \quad C_6H_{12}O_5$$

Маннидъ.

$$C_6H_{14}O_6 \quad - \quad 2H_2O \quad = \quad C_6H_{10}O_4.$$

Подобнымъ же образомъ, потерею одной частицы воды, происходятъ: изъ дульцита — дульцитанъ, изъ декстроза — глюкозанъ, изъ левюлоза — левюлозанъ. Вещества эти вообще могутъ быть получаемы нагрѣваніемъ соотвѣтствующихъ гидратовъ (ср. § 153). Сюда относятся, быть можетъ, также синтетически полученный мэтиленитанъ (ср. § 211) и нѣкоторыя сахаристыя вещества углеводнаго состава, находящіяся въ природѣ: напр., кверцитъ, найденный въ желудяхъ (Braconnot)— пинитъ, добытый изъ одной калифорнской сосны (Berthelot)— изодульцитъ, полученный распаденіемъ глюкозида кверцитрина

---

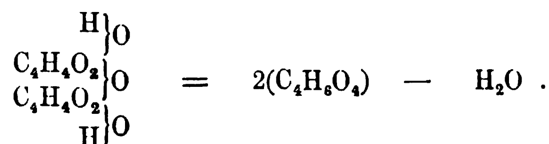
[1]) Изъ флороглюцина (см. § 149), который можетъ быть разсматриваемъ какъ ароматическій глицеринъ $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$,—при дѣйствіи галоидоводородныхъ кислотъ, по Hlasiwetz'у, получается неполный ангидридъ—дифлороглюцинъ $\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\end{matrix}\right\}O\right]^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$, представляющій собою ароматическій диглицеринъ.

(Hlasiwetz и Pfaundler). Всѣ три послѣднія тѣла изомерны съ маннитаномъ и дульцитаномъ. — Вещества эти, содержа водяные остатки, разумѣется, способны давать съ кислотами сложно-эфирныя соединенія.

б) Кислотные ангидридо-гидраты.

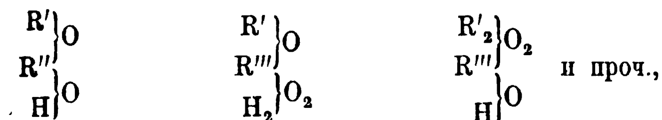
Поли-кислоты. 243. Случаи выдѣленія воды изъ кислотъ будутъ вполнѣ соотвѣтствовать такому же превращенію алкоголей, и ясно, что если реакція происходитъ надъ кислотой, содержащей одни кислотные водяные остатки, то и происходящій ангидридо-гидратъ будетъ содержать водяные остатки того же характера. Если же въ кислотѣ были водяные остатки алкогольные и кислотные (если атомность кислоты превосходила основность), то является возможность трехъ случаевъ; происходящій ангидридо-гидратъ будетъ содержать одни кислотные водяные остатки (будетъ кислотой)—если алкогольные остатки всѣ выдѣлились въ видѣ элементовъ воды — или онъ будетъ заключать одни алкогольные водяные остатки (будетъ алкоголемъ) — когда выдѣлились всѣ остатки кислотные—или, наконецъ, въ немъ будутъ находиться водяные остатки обоихъ характеровъ, и онъ представитъ кислоту, у которой атомность болѣе основности.

Далѣе, выдѣленіе элементовъ воды можетъ происходить или на счетъ нѣсколькихъ частицъ кислоты, остатки которыхъ свяжутся кислородомъ — и это будетъ образованіе поли-кислотъ — или превращенію можетъ подвергнуться одна только частица кислоты.—Что касается перваго случая, то здѣсь, конечно, могутъ связываться кислородомъ или тожественные остатки кислотныхъ частицъ, или остатки, принадлежащіе частицамъ различныхъ кислотъ. Для кислотъ, не содержащихъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ, случаи образованія тѣхъ или другихъ ангидридо-гидратовъ остаются, впрочемъ, за недостаткомъ изслѣдованій, почти не извѣстными.—По свидѣтельству Schiff'а, нагрѣваніемъ можно, напр., получать изъ янтарной кислоты кислоту двуянтарную:

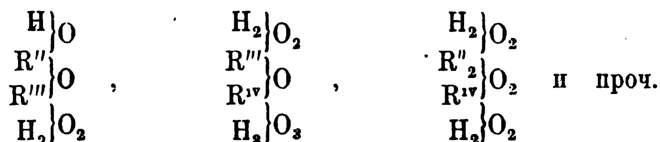


$$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}O_3 = 2(C_4H_6O_4) - H_2O .$$

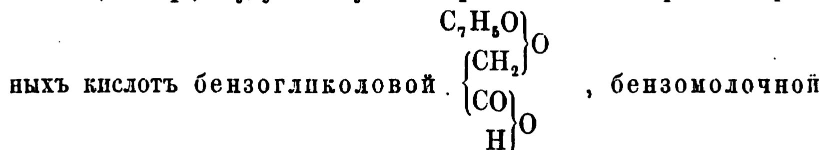
Разумѣется, мыслимы также подобные ангидридо-гидраты, гдѣ входитъ радикалъ и одноатомной кислоты, напримѣръ:



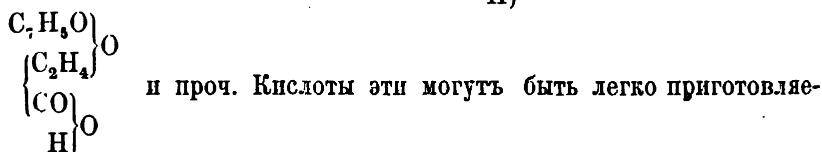
или — такіе, гдѣ участвуютъ только радикалы кислотъ значительной атомности: напримѣръ:



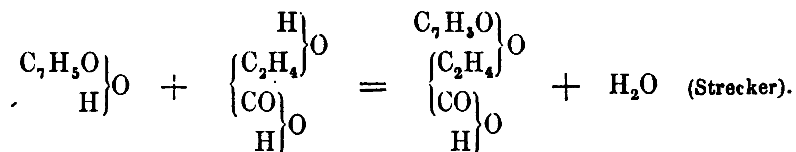
Болѣе склонности къ посредственному соединенію, помощью кислорода, является, повидимому, когда участвуютъ въ реакціи радикалы, обладающіе сродствомъ, принадлежащимъ гидрогенизированному углю (радикалы кислотъ, имѣющихъ атомность бо́льшую основности). По крайней мѣрѣ, случаи такого рода чаще были наблюдаемы. Такъ какъ, вообще, образованіе сложныхъ эфировъ — гдѣ всегда соединяются, посредствомъ кислорода, гидрогенизированный уголь съ углемъ окисленнымъ—происходитъ съ особенною легкостью, то и здѣсь, повидимому, по преимуществу образуются соединенія, удовлетворяющія этому условію. Таковы, напр., будутъ случаи образованія ангидридо-гидратныхъ кислотъ бензогликоловой



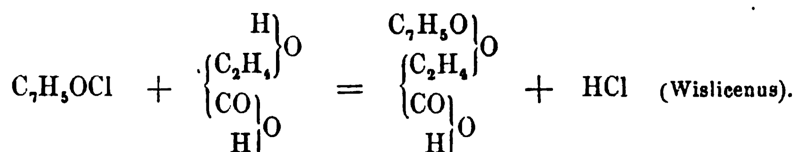
, бензомолочной



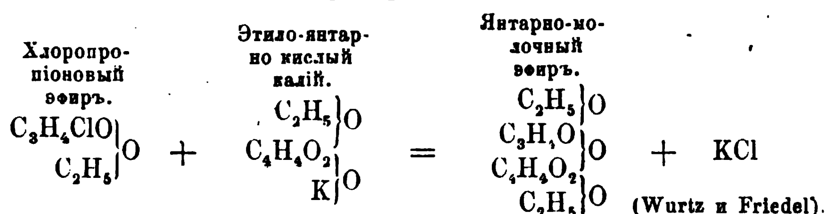
и проч. Кислоты эти могутъ быть легко приготовляемы, подобно сложнымъ эфирамъ, соотвѣтствующими двойными разложеніями: бензомолочная кислота получается, напр., нагрѣваніемъ молочной кислоты вмѣстѣ съ бензойной, или дѣйствіемъ хлористаго бензоила на молочную кислоту и т. п.



(Strecker).

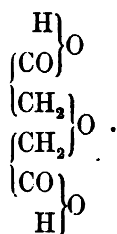


Сюда же отнесутся кислоты, въ которыхъ алкогольный водородъ замѣщенъ ацетиломъ и т. п. (ср. § 234). Понятно, что такіе ангидридо-гидраты, при дѣйствіи щелочей, должны легко распадаться на соли тѣхъ кислотъ, которыхъ радикалы находились въ частицѣ, и это отчасти затрудняетъ ихъ полученіе. Въ самомъ дѣлѣ, особенно легко получаются сложные эфиры этихъ ангидридо-гидратовъ; напримѣръ:



но замѣстить этилъ водородомъ, дѣйствуя щелочью, и получить самый ангидридо-гидратъ не удается: соединеніе распадается при этомъ, производя алкоголь, молочнокислую соль и янтарнокислую соль.

Далѣе извѣстны также случаи, гдѣ, повидимому, связыванію кислородомъ подвергаются алкогольные стороны радикаловъ такихъ кислотъ, у которыхъ атомность больше основности. Сюда, вѣроятно, относится, напр., кислота дигликоловая, которой строеніе, судя по ея двуосновности, должно быть:



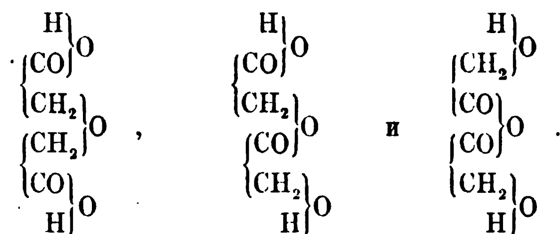
Интересно, что вещество это (метамерное съ яблочной кислотой) можетъ образоваться окисленіемъ соотвѣтствующаго полиалкоголя (ср. § 239), и кажется также — дѣйствіемъ хлороуксусной кислоты на азотнокислое серебро (Несчастливцевъ). Величина основности и подробное строеніе частицы двумолочной

кислоты (безводной молочной кислоты Pelouze'a) $\left.\begin{matrix} H \\ C_3H_4O \end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ H \end{matrix}\right\}O$ и двувиннокаменной кислоты (Schiff), получаемыхъ нагрѣваніемъ, остается не извѣстнымъ, но существованіе ихъ указываетъ прилагаемость общихъ законовъ къ кислотамъ.

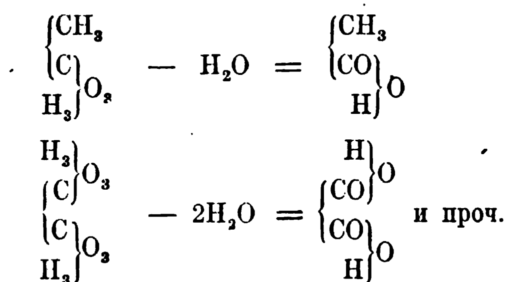
Существуетъ, однако, одно вещество, представляющее, повидимому, **ангидридо-гидратъ**, но по составу, какой ему приписываютъ, являющееся загадкой — это **кислота гидракриловая** $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Beilstein), происходящая легкимъ вліяніемъ окиси серебра и воды на видоизмѣненіе іодопропіоновой кислоты $\begin{cases} CH_2J \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$, получаемое изъ кислоты глицериновой дѣйствіемъ PJ_2 (ср. § 244a). Гидракриловая кислота, при нагрѣваніи ея солей, даетъ акриловую кислоту ($C_{12}H_{22}O_{11} - 3H_2O = 4C_3H_4O_2$), а при продолжительномъ кипяченіи съ окисью серебра или со щелочами — молочную кислоту $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_3H_6O_3$. Послѣднее уравненіе ясно указываетъ, что гидракриловая кислота относится къ молочной какъ поликислота, но для того, чтобы остатки четырехъ частицъ молочной кислоты связались кислородомъ, нужно выдѣленіе изъ нихъ не **одной**, а, по крайней мѣрѣ, **трехъ** частицъ воды (ср. §§ 239 и 242)), и должна бы произойти двуосновная кислота, между тѣмъ какъ соли гидракриловой кислоты, напр., серебряная, заключаютъ три пая металла. Аномалія эта объясняется, быть можетъ, тѣмъ, что сама гидракриловая кислота есть ни что иное, какъ рыхлое соединеніе (подобное уксусно-бутириновой кислотѣ и т. п., § 169) одной частицы двумолочной кислоты, содержащей **одинъ** кислотный водяной остатокъ, съ 2-мя частицами кислоты молочной: $C_6H_{10}O_5 + 2C_3H_6O_3 = C_{12}H_{22}O_{11}$.

Что для тѣлъ, о которыхъ говорится въ этомъ параграфѣ, видна теоретическая возможность существованія многочисленныхъ случаевъ изомеріи — это ясно само собою. Такъ, напр., мыслимы два бензойномолочныхъ ангидридо-гидрата, одинъ съ кислотнымъ, другой съ алкогольнымъ водянымъ остаткомъ:

а дигликоловыхъ ангидридо-гидратовъ должно бы существовать три: одинъ двуосновный, другой — двуатомный одноосновный, третій — гдѣ оба водяные остатки имѣютъ алкогольный характеръ:



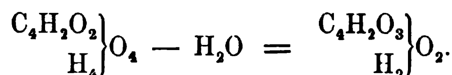
Кислотные ангидридо-гидраты съ цѣльными частицами. 244. Каждый гидратъ, представляющій цѣльную частицу и содержащій кислородъ въ простомъ радикалѣ—кислородъ, соединенный съ углемъ обѣими единицами сродства—можетъ быть разсматриваемъ какъ ангидридо-гидратъ. Въ этомъ смыслѣ всѣ кислоты являлись бы ангидридо-гидратами, и дѣйствительно мыслимо происхожденіе ихъ потерею воды. Напр., формулы уксусной, щавелевой и другихъ кислотъ могутъ быть произведены такимъ образомъ отъ особыхъ гидратовъ:



Но фактовъ, оправдывающихъ такое воззрѣніе, почти не извѣстно, и въ этой книгѣ причисляются къ ангидридо-гидратамъ только тѣ вещества, съ цѣльными частицами, которыя, не заключая группъ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, содержатъ кислородъ въ ихъ простомъ радикалѣ, или также и тѣ, которыя, сверхъ кислорода, находящагося въ группахъ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, заключаютъ еще кислородные паи, связанные обѣими единицами сродства съ углемъ; всѣ же тѣ вещества, въ которыхъ весь кислородъ, соединенный обѣими единицами сродства съ углемъ, помѣщенъ въ группахъ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ (ср. § 162),

отдѣлены въ особую группу подъ названіемъ кислотъ или гидратовъ окси-углеводородныхъ радикаловъ и описаны уже раньше.

Кислыя свойства будутъ, разумѣется, принадлежать только ангидридо - гидратамъ, заключающимъ группы $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$. Сюда, вообще, какъ и при алкогольныхъ ангидридо-гидратахъ могутъ отнестись нѣкоторыя тѣла, происходящія потерею воды изъ кислотъ, имѣющихъ атомность не меньшую трехъ. Въ самомъ дѣлѣ, если выдѣленіе двухъ паевъ водорода и одного пая кислорода, въ видѣ воды, идетъ на счетъ трехъ гидроксильныхъ группъ частицы такой кислоты, то можетъ случиться, что одна группа $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ останется въ образующемся ангидридо-гидратѣ, который такимъ образомъ будетъ обладать свойствами кислоты. Необходимо, однако же, имѣть въ виду и то обстоятельство (см. § 200), что выдѣленіе воды изъ кислотъ можетъ, повидимому, иногда происходить и на счетъ водорода радикальнаго, такъ что продуктами являются новыя кислоты, но не принадлежащія къ ангидридо-гидратамъ. Примѣромъ ангидридо-гидрата, происходящаго отъ одной частицы кислоты, прямою потерею воды при нагрѣваніи, могутъ служить два видоизмѣненія такъ называемаго (неправильно) ангидрида виннокаменнаго $C_4H_4O_5$:



$$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 - H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

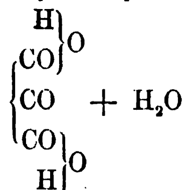
Одно изъ этихъ видоизмѣненій, называемое растворимымъ или тартреловой кислотой, можетъ давать соли и расплывается на воздухѣ, другое, получаемое болѣе продолжительнымъ и сильнымъ нагрѣваніемъ, не растворяется ни въ водѣ, ни въ алкоголѣ. Быть можетъ, отличіе ихъ состоитъ именно въ томъ, что въ первомъ содержатся кислотные, — а во второмъ — одни алкогольные водяные остатки. Кромѣ того, извѣстно нѣсколько кислыхъ веществъ, которыя, хотя не получаются прямо, потерею воды, изъ гидратовъ, но, по отношенію между количествомъ кислорода въ нихъ содержащагося и ихъ основностью, должны быть причислены къ ангидридо-гидратамъ. Нѣкоторыя изъ нихъ, мало изслѣдованныя, были уже упомянуты между кислотами (см. §§ 181 и 195). Къ нимъ отнесется, напр., и пирослизевая кислота, если въ ней, какъ думаютъ нѣкоторые, находится только одинъ водяной остатокъ, Далѣе, сюда будутъ принадлежать, вѣроятно,

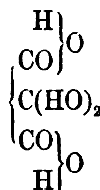
кислоты мезокзаловая, аконовая и нѣкоторыя другія соединенія, упоминаемыя ниже.

Мезокзаловая кислота $C_3H_2O_5 + H_2O$ или, быть можетъ, $C_3H_4O_6$, происходящая особыми превращеніями аллоксана (азотистаго соединенія, — одного изъ замѣщенныхъ карбамидовъ), двуосновна и будетъ ангидридо-гидратомъ, если для нея справедлива первая формула, предполагающая присутствіе кристаллизаціонной воды (сохраняющейся, впрочемъ, и въ большинствѣ ея солей). — При второй формулѣ, она можетъ считаться четырехатомной двуосновной (діоксималоновой) кислотой (Deichsel):

Мезокзаловая кислота

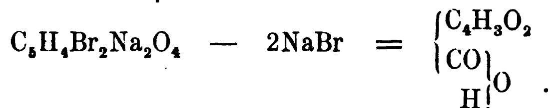
Какъ ангидридо-гидратъ. Какъ діоксималоновая кислота.





Продолжительнымъ дѣйствіемъ амальгамы натрія, мезокзаловая кислота переходитъ въ тартроновую (см. § 191).

Аконовая кислота $C_5H_4O_4$ непредѣльна, одноосновна и содержитъ, слѣдовательно, кислородъ, сверхъ находящагося въ группѣ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ [1]); она происходитъ (Kekulé) выдѣленіемъ бромистаго натрія при кипяченіи растворовъ натронной соли кислоты ита-двубромопировиннокаменной (см. § 202):



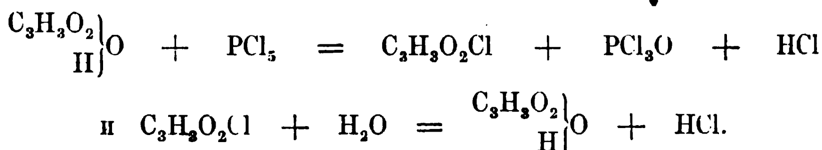
$$C_5H_4Br_2Na_2O_4 - 2NaBr = \begin{cases}C_4H_3O_2\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases}.$$

Далѣе, къ числу ангидридо-гидратовъ могутъ, повидимому, быть причислены многочисленныя и мало постоянныя кислоты съ недостаточно опредѣленнымъ строеніемъ (карбоксиловая, кро-

[1]) При сухой перегонкѣ ита-двубромопировинной кислоты получена въ послѣднее время кислота изаконовая, метамерная съ аконовой (Swarts). Однако же изаконовая кислота двуосновна и должна быть причислена къ непредѣльнымъ кислотамъ: $C_5H_4O_4 = \begin{cases}C_3H_2\\ \left.\begin{matrix}2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{cases}$ (см. сноску на стр. 354).

коновая, родицоновая и проч.), происходящія при различныхъ условіяхъ изъ соединенія калія съ окисью углерода. По эмпирической формулѣ и двуосновности могла бы быть отнесена также къ ангидридо-гидратамъ графитовая кислота (Brodie), которая, однако же, вѣроятно, содержитъ углеродъ въ графитовомъ состояніи. Она получается продолжительнымъ окисленіемъ графита смѣсью хлорнокислаго калія съ азотной кислотой, имѣетъ эмпирическій составъ $C_{11}H_4O_5$ (Gottschalk) и отличается способностью разлагаться съ легкимъ взрывомъ при нагрѣваніи. Послѣднее обстоятельство, повидимому, указываетъ на содержаніе въ ней паевъ кислорода, непосредственно соединенныхъ между собою.

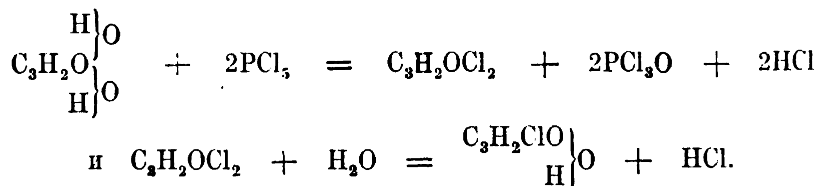
244а. Въ послѣднее время, съ достаточной степенью достовѣрности, причислены къ кислотнымъ ангидридо-гидратамъ еще нѣкоторыя вещества съ цѣльными частицами [1]). Изъ простѣйшихъ, сюда относящихся тѣлъ, прежде всего нужно назвать пировиноградную кислоту $C_3H_4O_3$. По своему эмпирическому составу и по способности соединяться съ водородомъ вещество это есть, повидимому, непредѣльная двуатомная одноосновная кислота; но по своему отношенію къ пятихлористому фосфору оно оказывается содержащимъ только одинъ водяной остатокъ. А именно, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора, оно даетъ хлорангидридъ, который при обработкѣ водою переходитъ обратно въ пировиноградную кислоту (Wichelhaus):



$$\left.\begin{matrix}C_3H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = C_3H_3O_2Cl + PCl_3O + HCl$$

$$\text{и } C_3H_3O_2Cl + H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

Если бы пировиноградная кислота была двуатомной, то—напротивъ того — можно бы ожидать слѣдующихъ превращеній:



$$\begin{matrix}\left.H\right\}O\\C_3H_2O\\\left.H\right\}O\end{matrix} + 2PCl_5 = C_3H_2OCl_2 + 2PCl_3O + 2HCl$$

$$\text{и } C_3H_2OCl_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

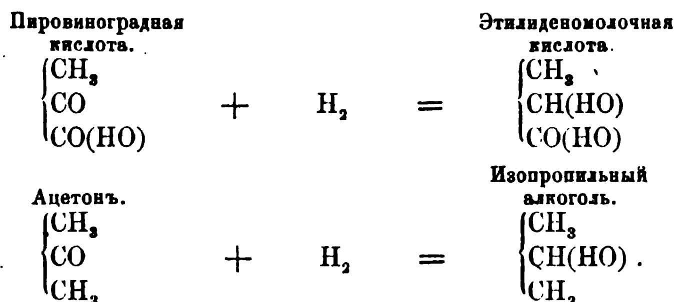
---

[1]) Такъ какъ подобныя вещества въ настоящее время представляютъ особый теоретическій интересъ, то они будутъ описаны нѣсколько подробнѣе.

Для кислоты формулы $\left.\begin{matrix}C_3H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O$ мыслимы два случая химическаго строенія:

$$\left\{\begin{matrix}CHO\\ CH_2\\ CO(OH)\end{matrix}\right. \quad \text{и} \quad \left\{\begin{matrix}CH_3\\ CO\\ CO(HO)\end{matrix}\right. .$$

Въ первомъ случаѣ пировиноградная кислота должна бы обладать до извѣстной степени альдегиднымъ характеромъ, и — присоединяя H_2 — должна бы переходить въ этилено-молочную кислоту. Во второмъ случаѣ она должна бы представлять нѣкоторую аналогію съ ацетономъ и съ водородомъ давать этилиденомолочную кислоту (Graebe). Это послѣднее превращеніе, вполнѣ отвѣчающее переходу ацетона въ изопропильный алкоголь, и имѣетъ мѣсто на самомъ дѣлѣ: [1])



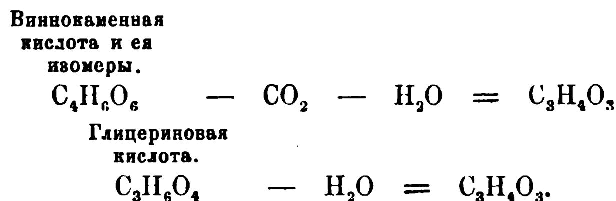
Пировиноградная кислота. + H_2 = **Этилиденомолочная кислота.**

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CO\\ CO(HO)\end{matrix}\right. + H_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH(HO)\\ CO(HO)\end{matrix}\right.$$

Ацетонъ. + H_2 = **Изопропильный алкоголь.**

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CO\\ CH_3\end{matrix}\right. + H_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH(HO)\\ CH_3\end{matrix}\right. .$$

Оно совершается при дѣйствіи амальгамы натрія съ водою, или при дѣйствіи іодоводорода (Wislicenus, Debus). Сама пировиноградная кислота получена дѣйствіемъ возвышенной температуры изъ виннокаменной и виноградной (четырехатомныхъ двуосновныхъ кислотъ) (Berzelius, Völckel, Peligot), а также — изъ глицериновой (трехатомной одноосновной) кислоты (Moldenhauer):



Виннокаменная кислота и ея изомеры.

$$C_4H_6O_6 - CO_2 - H_2O = C_3H_4O_3$$

Глицериновая кислота.

$$C_3H_6O_4 - H_2O = C_3H_4O_3.$$

---

[1]) Пировиноградная кислота, какъ это уже замѣчено объ ангидридо-гидратахъ вообще, имѣетъ сложный двойственный характеръ, и поэтому съ одинаковымъ правомъ можетъ быть названа и ацетоннымъ—и кислотнымъ ангидридо-гидратомъ.

Пировиноградная кислота представляетъ жидкость, одаренную запахомъ, напоминающимъ запахъ уксусной кислоты; она растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, кипитъ и улетучивается около 165°, при чемъ, однако же, часть ея разлагается. Изъ нея—точно также какъ изъ ацетона—могутъ быть получаемы вещества, частицы которыхъ сложнѣе частицъ самой кислоты. Такъ, пировиноградная кислота способна переходить въ особое, сиропообразное, не летучее (вѣроятно полимерное) видоизмѣненіе. Превращеніе это происходитъ при выдѣленіи ея изъ солей или при нагрѣваніи въ водяномъ растворѣ. При нагрѣваніи этаго видоизмѣненія происходитъ кислота пировиннокаменная, отношеніе которой къ пировиноградной кислотѣ можетъ быть изображено слѣдующимъ уравненіемъ:

Пировинная кислота.

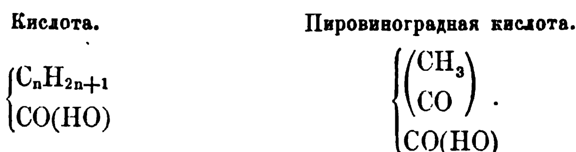
$$2C_3H_4O_3 \;-\; CO_2 \;=\; C_5H_8O_4.$$

При дѣйствіи барита изъ того же нелетучаго видоизмѣненія пировиноградной кислоты получаются двѣ новыхъ кислоты, содержащія 9 паевъ угля въ частицѣ (Finckh):

Увитоновая. — Увитиновая (§ 188).

$$C_9H_{12}O_7 \quad \text{и} \quad C_9H_8O_4.$$

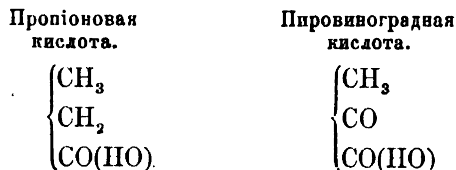
Пировиноградная кислота можетъ быть разсматриваема, какъ соединеніе, аналогичное одноатомной кислотѣ, въ которой, однако, вмѣсто углеводородной группы — алкогольнаго радикала—стоитъ радикалъ кислоты — ацетилъ:



Кислота. — Пировиноградная кислота.

$$\begin{cases} C_nH_{2n+1} \\ CO(HO) \end{cases} \qquad \begin{cases} \begin{pmatrix} CH_3 \\ CO \end{pmatrix} \\ CO(HO) \end{cases}.$$

Далѣе, ее можно разсматривать, какъ пропіоновую кислоту, въ которой два пая водорода въ этилѣ замѣщены паемъ кислорода.



Пропіоновая кислота. — Пировиноградная кислота.

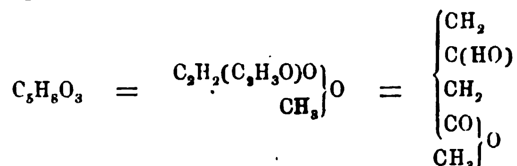
$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CO(HO) \end{cases}.$$

Наконецъ, пировиноградную кислоту можно разсматривать, какъ продуктъ замѣщенія одного пая водорода въ муравейной кислотѣ ацетиломъ:

Муравейная кислота	Пировиноградная кислота.
$CHO(HO)$	$C(C_2H_3O)O(HO)$.

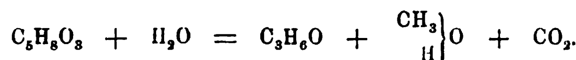
Съ этой послѣдней точки зрѣнія пировиноградная кислота является до извѣстной степени аналогичной тѣмъ веществамъ, сложные эфиры которыхъ образуются при дѣйствіи натрія на уксусный и валеріановый эфиръ (Geuther, Brandes, Greiner, Frankland и Duppa) и которыя способны при распаденіи давать кетоны (рядомъ со спиртомъ и угольной кислотой, см. § 217а). Впрочемъ, эти вещества, повидимому, извѣстны только въ видѣ сложныхъ эфировъ, и для точной установки ихъ натуры необходимы дальнѣйшія изслѣдованія [1]). По своему составу они представляютъ уксусную или валеріановую кислоту, въ которыхъ одинъ пай водорода замѣщенъ радикаломъ ацетиломъ или валериломъ [2]). Существенное различіе между этими соединеніями и пировиноградной (ацетилированной муравейной) кислотой состоитъ въ томъ, что въ первыхъ два окисленныхъ пая углерода соединены посредствомъ другихъ паевъ углерода, въ послѣднемъ — связаны между собою непосредственно.

[1]) Упомянутые сложные эфиры (густыя жидкости $\left.\begin{matrix}C_2H_2(C_2H_3O)O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}C_2H_2(C_2H_3O)O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}C_5H_8(C_5H_9O)O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$), повидимому, обладаютъ кислотнымъ характеромъ, даютъ хорошо опредѣленныя соли, и получаются въ видѣ натронныхъ солей при выше приведенной реакціи. Если, сообразно съ этимъ, принять, напр., въ веществѣ производномъ изъ уксуснокислаго этильнаго эфира присутствіе гидроксила (хотя и не соединеннаго съ окисленнымъ углемъ):



$$C_5H_8O_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_2(C_2H_3O)O\\CH_3\end{matrix}\right\}O = \begin{cases}CH_2\\C(HO)\\CH_2\\\left.\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right\}O\end{cases}$$

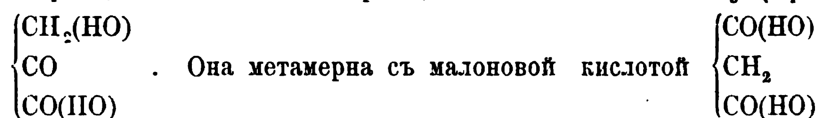
то частица его должна бы быть не насыщенной, и тогда едва ли можно понять, какимъ образомъ изъ нея легко можетъ образоваться ацетонъ по уравненію:



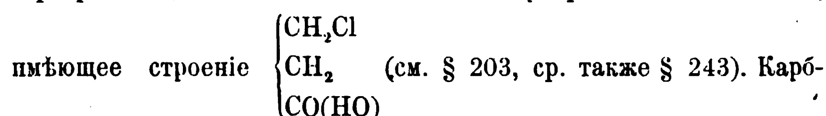
$$C_5H_8O_3 + H_2O = C_3H_6O + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O + CO_2.$$

[2]) Frankland и Duppa получили только самые сложные члены этого ряда, въ которыхъ одинъ пай водорода въ ацетилѣ замѣщенъ ацетиломъ, а одинъ или два другихъ пая водорода въ томъ же ацетилѣ замѣщены алкогольными радикалами; Geuther и Brandes, какъ выше замѣчено, получили однако же и простѣйшіе члены этого ряда, дающіе ацетонъ (см. стр. 426).

Пировиноградная кислота представляетъ **одно-атомный одноосновный** кислотный ангидридо-гидратъ. Въ близкомъ отношеніи къ ней стоитъ **двуатомный одноосновный** ангидридо-гидратъ, такъ называемая **карбацетоксиловая** кислота $C_3H_4O_4 =$

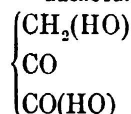


$\begin{cases} CH_2(HO) \\ CO \\ CO(HO) \end{cases}$. Она метамерна съ малоновой кислотой $\begin{cases} CO(HO) \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$ и получена (Wichelhaus) при продолжительномъ дѣйствіи окиси серебра на одно изъ видоизмѣненій хлоропропіоновой кислоты,



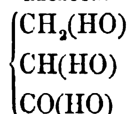
имѣющее строеніе $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$ (см. § 203, ср. также § 243). Карбацетоксиловая кислота представляетъ густой сиропъ, легко растворимый въ водѣ. Водородъ въ состояніи выдѣленія переводитъ ее въ глицериновую кислоту, что отвѣчаетъ образованію этилидено-молочной кислоты изъ пировиноградной [1]):

Карбацетоксиловая кислота.



$\begin{cases} CH_2(HO) \\ CO \\ CO(HO) \end{cases}$

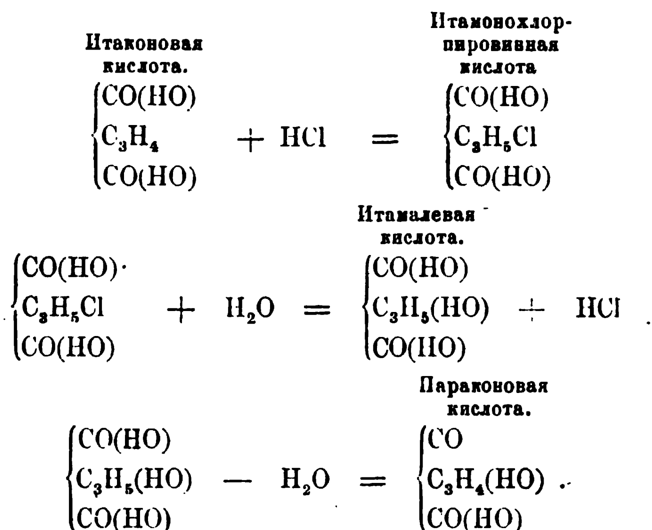
Глицериновая кислота.



$\begin{cases} CH_2(HO) \\ CH(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$.

Вновь открытая **параконовая** кислота $C_5H_6O_4$ (Swarts), метамерная съ итаконовой (слѣд., съ цитраконовой и мезаконовой кислотами), представляетъ также **двуатомный одноосновный**, но непредѣльный кислотный ангидридо-гидратъ съ цѣльной частицей. Это вещество образуется при нагрѣваніи **итамонохлорпировинной** кислоты съ водою или съ водою и углекислымъ серебромъ (см. § 191). Превращеніе основывается здѣсь, повидимому, не на простомъ выдѣленіи хлористаго водорода, но скорѣе на выдѣленіи воды (на счетъ кислотнаго гидроксила) изъ образующейся въ началѣ **итамалевой** кислоты (см. § 191):

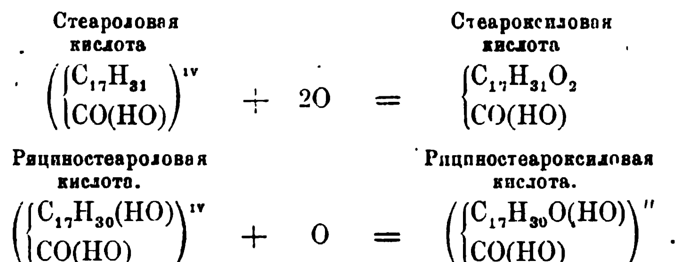
[1]) Эта реакція, дѣлая вѣроятной приведенную структурную формулу для глицериновой кислоты, ведетъ къ принятію для глицерина формулы строенія $\begin{matrix} CH_2(HO) \\ CH(HO) \\ CH_2(HO) \end{matrix}$. Если эти структурныя формулы вѣрны, то изъ глицериновой кислоты при окисленіи можетъ образоваться тартроновая кислота $\begin{cases} CO(HO) \\ CH(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$.



Параконовая кислота представляетъ кристаллическую массу. При перегонкѣ даетъ цитраконовый ангидридъ; бромоводородъ переводитъ ее въ итаброминировинную кислоту. Параконовыя соли обладаютъ способностью соединяться съ водою и давать кислыя соли итамалевой кислоты. Послѣднее свойство параконовой кислоты соотвѣтствуетъ взаимнымъ отношеніямъ между теребиновой кислотой и діатеребиновой и подтверждаетъ высказанное уже раньше (см. § 187) предположеніе, что теребиновая кислота есть ангидридо-гидратъ.

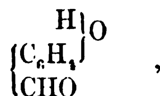
Стеароксиловая кислота $C_{18}H_{32}O_4$ и ея аналоги, по количеству кислорода, содержащагося въ ихъ частицѣ (4 пая) и одноосновности, повидимому, также представляютъ ангидридо-гидраты. Стеароксиловая кислота кристаллична; она не способна соединяться съ бромомъ и поэтому она, какъ кажется, предѣльна; образуется она непосредственнымъ присоединеніемъ 2O къ стеароловой кислотѣ, обладающей 4 свободными единицами сродства. Эту послѣднюю кислоту получаютъ вмѣстѣ съ азелаиновой кислотой и, такъ называемымъ, азелаиновымъ альдегидомъ, при дѣйствіи дымящейся азотной кислоты на стеароловую кислоту (Overbeck). Подобнымъ же образомъ при окисленіи азотной кислотой изъ пальмитоловой кислоты $C_{16}H_{28}O_2$ получается пальмитоксиловая $C_{16}H_{28}O_4$ (Schröder), изъ бегеноловой $C_{22}H_{40}O_2$ — бегеноксиловая (двуоксибегеноловая) кислота $C_{22}H_{40}O_4$ (Haussknecht), а изъ рициностеароловой $C_{18}H_{32}O_3$ — рициностеароксиловая кислота $C_{18}H_{32}O_4$

(K. Ulrich). Послѣдняя не вполнѣ аналогична тремъ другимъ кислотамъ; она, вѣроятно, двуатомна также, какъ и рициностеароловая кислота. Этотъ взглядъ отвѣчаетъ также непредѣльности рициностеароксиловой кислоты, что выражается въ способности ея соединяться съ бромомъ. Различіе въ способѣ образованія и въ составѣ стеароксиловой кислоты съ одной стороны, и рициностеароксиловой кислоты съ другой, можно выразить слѣдующимъ образомъ:



в) Ангидридо-гидраты альдегидные.

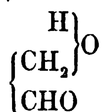
Альдегидныя вещества, содержащія водяной остатокъ. 245. Съ чисто-теоретической точки зрѣнія представляется возможнымъ существованіе многочисленныхъ частицъ, содержащихъ водяные остатки и заключающихъ, въ то же время, группу CHO соединенную непосредственно съ углемъ — группу, которой присутствіе, въ этомъ состояніи, характеристично для альдегидовъ. — На дѣлѣ извѣстно, правда, весьма мало такихъ частицъ, но тѣмъ интереснѣе онѣ становятся. Эти извѣстныя нынѣ тѣла представляютъ цѣльныя частицы. Въ альдегидныхъ ангидридо-гидратахъ, разумѣется, можетъ содержаться или алкогольный, или кислотный водяной остатокъ, и къ числу первыхъ, съ достовѣрностью можетъ быть причисленъ альдегидъ салициловый (салицилистая или спироилистая кислота, водородистый салицилъ или спироилъ). Вещество это, метамерное съ бензойной кислотой и переходящее, прямымъ соединеніемъ съ паемъ кислорода, въ салициловую кислоту, должно имѣть строеніе:



и группа $C_6H_4(HO)$, здѣсь заключающаяся, должна быть тожественна съ находящейся въ кислотѣ салициловой (ср. § 182).

Хотя водный водородъ салициловаго альдегида довольно легко замѣщается металлами, при дѣйствіи щелочей (откуда—названіе кислоты), но обстоятельство это объясняется полукислотнымъ характеромъ воднаго водорода въ фенолѣ, котораго остатокъ здѣсь находится. Салицилистая кислота встрѣчается готовою въ природѣ, (въ различныхъ травянистыхъ спиреяхъ и въ куколкахъ Chrysomela populi), а также получается окисленіемъ салигенина и салицина (ср. § 146). Она представляетъ маслообразную жидкость плотнѣе воды, кипитъ около 196°, имѣетъ запахъ свѣжей ивовой коры, соединяется съ двусѣрнистокислыми щелочами и подвергается съ амміакомъ двойному разложенію, образуя подобно альдегидамъ особое производное — салицилгидрамидъ $C_{21}H_{18}O_3N_2 = [(C_7H_5)'''HO]''_3N_2$; съ треххлористымъ желѣзомъ салицилистая кислота даетъ фіолетовое, — а съ ѣдкими щелочами—желтое окрашиваніе; съ хлоромъ, бромомъ и азотной кислотой, подобно другимъ тѣламъ, заключающимъ фенильную группу, она легко переходитъ въ охлоренныя, обромленныя или нитрованныя производныя. Выдѣляющійся водородъ превращаетъ салициловый альдегидъ въ соотвѣтствующее алкогольное тѣло — салигенинъ (см. § 146).

Для каждой кислоты, у которой атомность больше основности, мыслимы подобные же ангидридо-гидратные альдегиды, заключающіе алкогольные водяные остатки; для гликоловой кислоты имѣлся бы, такимъ образомъ, гликоловый или окси-уксусный альдегидъ, метамерный съ уксусной кислотою:

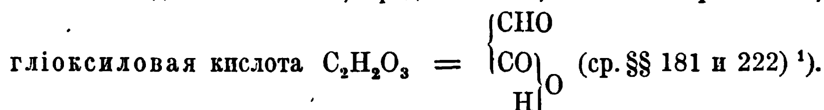


Если вѣрны наблюденія Church'a, то вещество, имѣющее это строеніе, можетъ, повидимому, происходить, вмѣстѣ съ гликоловой кислотой, при дѣйствіи цинка и сѣрной кислоты на щавелевую кислоту.

Сюда же отнесется фурфуролъ $C_5H_4O_2$—альдегидъ пирослизевой кислоты, если сама кислота эта двуатомна; если же она представляетъ ангидридо-гидратъ и содержитъ одинъ только водяной остатокъ, то фурфуролъ явится альдегидомъ, заключающимъ радикальный кислородъ сверхъ помѣщающагося въ группѣ CHO. Фурфуролъ получается (Döbereiner) при перегонкѣ отрубей (преимущественно пшеничныхъ), муки, камеди или древесины, съ

сѣрной кислотой или хлористымъ цинкомъ. Онъ представляетъ безцвѣтное масло плотнѣе воды, кипитъ при 162°, имѣетъ особый ароматическій запахъ, съ двусѣрнистокислыми щелочами соединяется, а съ амміакомъ даетъ, двойнымъ разложеніемъ, **фурфурамидъ** $(C_5H_4O)''_3N_2$, способный переходить, при нагрѣваніи, въ изомерную щелочь **фурфуринъ** (ср. § 219).

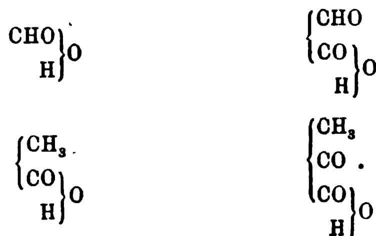
Альдегидный ангидридо-гидратъ, содержащій настоящій **кислотный** водяной остатокъ, представляетъ, по всей вѣроятности,


гліоксиловая кислота $C_2H_2O_3 = \left\{\begin{matrix}CHO\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ (ср. §§ 181 и 222) [1].

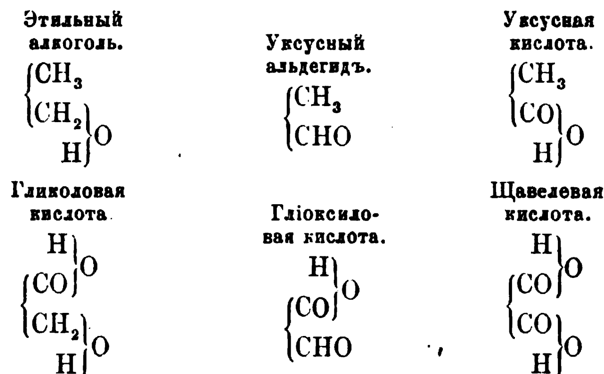
Кромѣ полученія окисленіемъ виннаго спирта и гліоксала (Debus), она можетъ происходить (если вѣрно наблюденіе Church'а) изъ щавелевой кислоты, дѣйствіемъ амальгамы натрія. Она образуется также при кипяченіи двубромоуксуснокислаго серебра (Debus) или при нагрѣваніи двухлороуксуснокислаго этила съ водою до 120° (Geuther). Реакція состоитъ здѣсь, слѣдовательно, не въ замѣщеніи галоида водянымъ остаткомъ, какъ это бываетъ въ большинствѣ другихъ случаевъ, а въ замѣщеніи двухъ паевъ галоида паемъ кислорода, также какъ это бываетъ, напр., при превращеніи хлоробензола въ бензойный альдегидъ. Гліоксиловая кислота, представляетъ легко растворимое, сиропообразное вещество. Она можетъ соединяться съ двусѣрнистокислыми щелочами; возстановляющими вліяніями переводится въ гликоловую кислоту, а окисляющими—въ щавелевую; въ самомъ дѣлѣ, взаимныя отношенія этихъ трехъ кислотъ отвѣчаютъ отношеніямъ алкоголя, альдегида и кислоты:

---

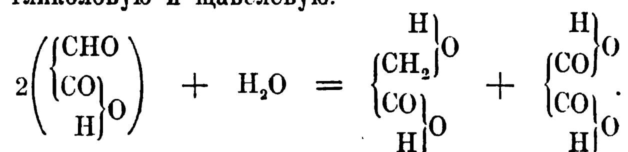
[1]) Само собою понятно, что гліоксиловая кислота съ такимъ же правомъ можетъ быть причислена къ кислотнымъ, какъ и къ альдегиднымъ ангидридогидратамъ и разсматриваема какъ гомологъ пировиноградной кислоты. Въ самомъ дѣлѣ, взаимныя отношенія этихъ обоихъ веществъ совершенно такія же, какъ муравейной и уксусной кислоты:


$$\left.\begin{matrix}CHO\\ H\end{matrix}\right\}O \qquad \left\{\begin{matrix}CHO\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}CH_3\\ CO\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$



Превращеніе гліоксиловой кислоты, при дѣйствіи щелочей, также соотвѣтствуетъ упомянутымъ отношеніямъ: она даетъ при этомъ кислоту гликоловую и щавелевую:



Соли гліоксиловой кислоты, за исключеніемъ амміакальной, всѣ удерживаютъ воду и представляютъ $C_2HMO_3 + H_2O$, подобно солямъ мезоксаловой кислоты. Даже гліоксилокислое серебро (серебряныя соли почти всегда безводны) имѣетъ составъ $C_2HAgO_3 + H_2O$.

г) Сложно-эфирные ангидридо-гидраты.

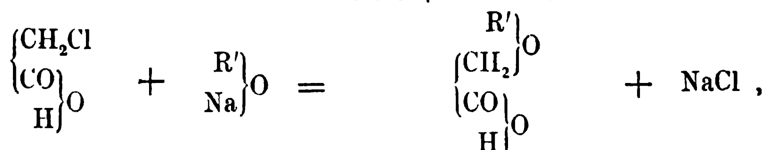
246. Сложный эфиръ вообще представляетъ частицу, состоящую изъ радикаловъ кислотныхъ и алкогольныхъ, связанныхъ посредствомъ кислорода, и ясно, что, если одинъ или нѣсколько изъ этихъ радикаловъ многоатомны, то они могутъ удерживать еще водяные остатки. Очевидно также, что водяные остатки сложно-эфирнаго ангидридо-гидрата могутъ — смотря потому, съ чѣмъ они непосредственно соединены въ частицѣ—быть одарены алкогольнымъ или кислотнымъ характеромъ, или одни изъ нихъ могутъ быть алкогольными, другіе кислотными.

Веществъ, принадлежащихъ къ тому, другому или третьему изъ этихъ разрядовъ, извѣстно довольно много, и всѣ они, разумѣется, не представляютъ цѣльныхъ частицъ. Примѣромъ сложно-эфирныхъ ангидридо-гидратовъ съ кислыми свойствами (съ кислотнымъ водянымъ остаткомъ) могутъ служить такъ называе-

мыя эфиро-кислоты, происходящія отъ кислотъ многоосновныхъ неорганическихъ или органическихъ. Такимъ образомъ извѣстны напр., эфиро-сѣрныя кислоты $\left.\begin{matrix}R'\\SO_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ (гдѣ R' = одноатомному алкогольному радикалу), легко происходящія при смѣшеніи концентрированной сѣрной кислоты съ алкоголями (ср. § 109), эфиро-угольныя кислоты (извѣстныя только въ видѣ солей), легко образующіяся при дѣйствіи углекислоты на алкоголяты калія или натрія $\left.\begin{matrix}R'\\Na\end{matrix}\right\}O + CO_2 = \left.\begin{matrix}R'\\CO\\Na\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$, эфиро-фосфорныя кислоты $\left.\begin{matrix}R'\\PO'''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O_2\end{matrix}$ и двуэфиро-фосфорныя кислоты $\left.\begin{matrix}R''_2\\PO'''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O\end{matrix}$ — эфиро-щавелевыя кислоты, эфиро-виннокаменныя кислоты и проч. Вообще, тѣла эти не летучи и легко даютъ со щелочами соли, обыкновенно легко растворимыя. Избытокъ щелочи или даже простое нагрѣваніе съ водою, выдѣляетъ изъ нихъ алкогольный радикалъ въ видѣ алкоголя.

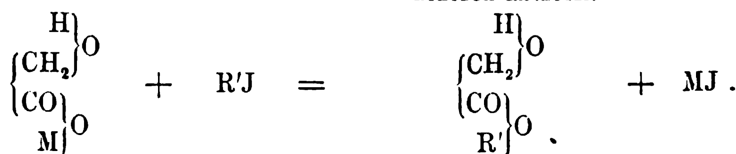
Другой родъ сложно-эфирныхъ ангидридо-гидратовъ происходитъ отъ кислотъ, содержащихъ алкогольные водяные остатки. Здѣсь является возможность сохраненія водяныхъ остатковъ того и другаго характера. Дѣйствуя, напр., алкоголятомъ натрія на хлороуксусную кислоту, съ одной стороны (Heintz), и алкогольнымъ іодангидридомъ на соль гликоловой кислоты, съ другой — получаютъ два тѣла (ср. §§ 162 и 178), изомерныя между собою и метамерныя съ кислотами молочнаго ряда:

Этило-гликоловая или этоксацетовая кислота.



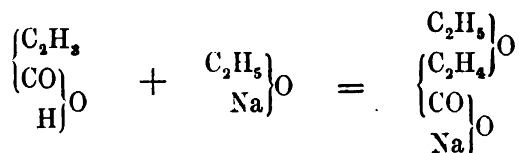
$$\begin{cases}CH_2Cl\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases} + \left.\begin{matrix}R'\\Na\end{matrix}\right\}O = \begin{cases}\left.\begin{matrix}R'\\CH_2\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases} + NaCl,$$

Сложный эфиръ гликоловой кислоты.



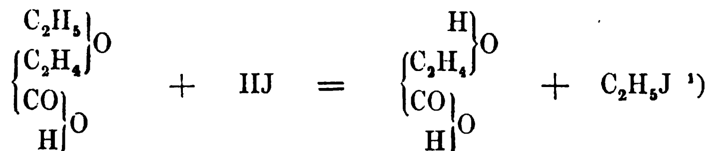
$$\begin{cases}\left.\begin{matrix}H\\CH_2\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\M\end{matrix}\right\}O\end{cases} + R'J = \begin{cases}\left.\begin{matrix}H\\CH_2\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\R'\end{matrix}\right\}O\end{cases} + MJ.$$

Кромѣ различныхъ двойныхъ разложеній, подобныя вещества могутъ, кажется, получаться и прямыми соединеніями непредѣльныхъ веществъ: такъ, кислота акриловая и алкоголятъ натрія могутъ, повидимому, подъ какими-то еще не достаточно опредѣленными условіями, соединяться, образуя соль этило-молочной кислоты (Бутлеровъ):

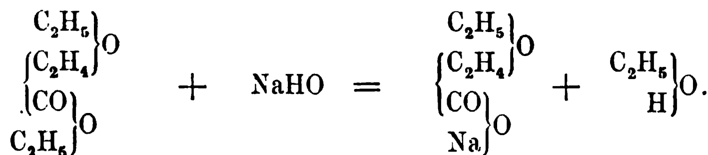


Этило-гликоловая и этило-молочная кислоты имѣютъ кислыя свойства, и щелочь не выдѣляетъ изъ нихъ алкогольнаго радикала, какъ не выдѣляетъ его изъ алкогольныхъ ангидридовъ, но этотъ радикалъ можетъ быть выдѣленъ іодоводородомъ, который и съ алкогольными ангидридами даетъ іодангидриды. Между тѣмъ, изомерные съ этило-кислотами, собственно такъ называемые, сложные эфиры кислотъ гликоловой, молочной и проч. легко разлагаются щелочами, выдѣляя радикалъ R' въ видѣ алкоголя. Такимъ образомъ, напр., для производныхъ молочной кислоты будутъ имѣть мѣсто слѣдующія реакціи:

Этило-молочная кислота.



Этило-молочный этилъ.



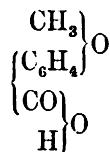
Подобныя же отношенія существуютъ и въ ароматическихъ веществахъ, напримѣръ:

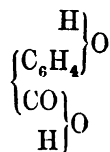
---

[1]) Само собою разумѣется, что при избыткѣ HJ образуется кислота пропіоновая (ср. § 166).

Анисовая или мэтило-параоксибензойная, или мэтилсалициловая, или мэтилоксибензойная кислота.

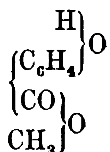
Параоксибензойная, или салициловая, или оксибензойная кислота.

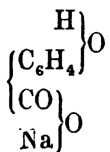
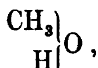




Мэтильный салициловый (масло гольтеріи), или оксибензойный, или параоксибензойный эфиръ.

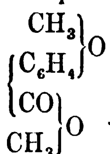
Салицило-, или оксибензойно-, или параоксибензойно-кислый натрій.

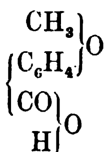


Двумэтильный салициловый, или оксибензойный, или параоксибензойный эфиръ.

Мэтилосалицило-, или мэтилооксибензойно-, или мэтилопараоксибензойно-кислый натрій.





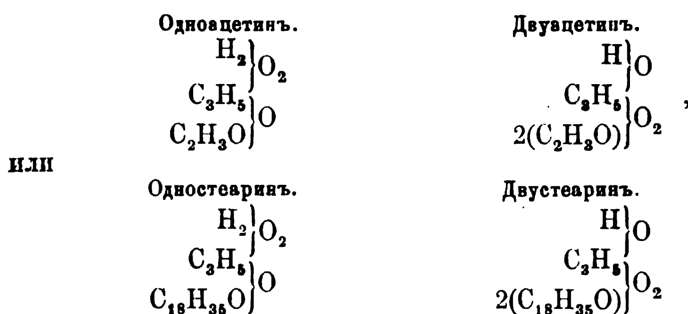
(Graebe, Ladenburg и Fitz).

Тѣ же отношенія имѣютъ мѣсто и для этильныхъ производныхъ. Такъ какъ извѣстны три изомерныя кислоты $\begin{cases} C_6H_4(OH) \\ CO(HO) \end{cases}$, то здѣсь число случаевъ изомеріи и метамеріи весьма значительно и гораздо больше, чѣмъ для предѣльныхъ кислотъ.

Предѣльныя вещества въ этомъ разрядѣ всѣ вообще жидки, а у ароматическихъ тѣлъ, эфиро-кислоты (анисовая или мэтило-параоксибензойная, мэтило-салициловая и мэтило-оксибензойная) тверды и кристалличны, между тѣмъ какъ нѣкоторые изомерные имъ кислотные эфиры, напр., масло гольтеріи и двумэтильный салициловый эфиръ представляютъ тяжелыя маслообразныя жидкости.—Замѣщенный алкогольный водяной остатокъ сохраняется и во многихъ производныхъ этихъ веществъ. Такъ, масло гольтеріи и анисовая кислота — теряя, при сухой перегонкѣ со щелочами, углекислоту — даютъ **анизолъ** (смѣшанный мэтило-фенильный эфиръ), а отъ анисоваго алкоголя, представляющаго, конечно,

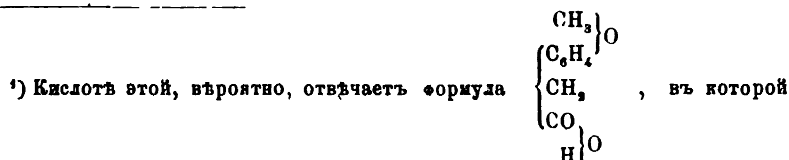
одномэтильное производное особаго гликола (ср. § 146), можно даже перейти къ ціанистому производному и, далѣе, къ кислотѣ гомоанисовой [1]) (Cannizzaro), представляющей ближайшій гомологъ анисовой кислоты и также, безъ сомнѣнія, содержащей мэтилъ вмѣсто водорода алкогольнаго водянаго остатка.

Сложно-эфирныя производныя многоатомныхъ алкоголей. 247. Если многоатомный алкоголь производитъ сложно-эфирный ангидридо-гидратъ съ кислотою одноосновною, то водяные остатки, сохранившіеся въ частицѣ, разумѣется, будутъ алкогольные, связанные съ алкогольнымъ радикаломъ. Если многоатомная одноосновная кислота образуетъ съ многоатомнымъ алкоголемъ сложно-эфирный ангидридо-гидратъ такъ, что кислотный водяной остатокъ при этомъ элиминируется, то происходящій ангидридо-гидратъ также заключаетъ только алкогольные водяные остатки, но одна часть ихъ связана съ алкогольной, а другая съ кислотной стороной частицы. Подобные же случаи мыслимы, далѣе, и для кислотъ основности бóльшей, но не превышающей атомность алкоголя (ср. §§ 142 и 148). Примѣрами перваго изъ приведенныхъ случаевъ могутъ служить, напр., слѣдующія производныя глицерина (искусственные жиры, Berthelot) (см. также § 149):



Сюда же отнесутся многія сложно-эфирныя производныя сахаристыхъ алкоголей съ одноатомными кислотами, содержащія

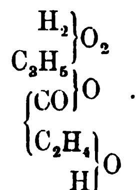
---

[1]) Кислотѣ этой, вѣроятно, отвѣчаетъ формула


, въ которой группа C_6H_4 имѣетъ то же строеніе, что и въ параоксибензойной кислотѣ.

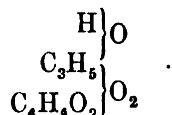
радикалъ кислоты въ количествѣ, не насыщающемъ всю атомность алкоголя. Вещества эти, подобно производнымъ глицерина, вообще получаются взаимнодѣйствіемъ кислоты и алкоголя, при возвышенной температурѣ, и часто обладаютъ характеристичнымъ горькимъ вкусомъ.

Образованіе ангидридо-гидрата, отвѣчающаго второму вышеупомянутому случаю, мыслимо, напр., при взаимнодѣйствіи глицерина и молочной кислоты:

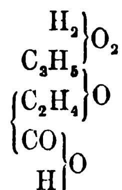


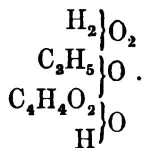
Изъ трехъ заключающихся въ частицѣ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ, два находятся въ зависимости отъ алкогольнаго и одинъ—отъ кислотнаго радикала.

Для глицерина и янтарной кислоты возможенъ ангидридо-гидратъ съ однимъ алкогольнымъ водянымъ остаткомъ, связаннымъ съ алкогольнымъ радикаломъ:



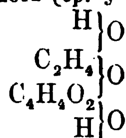
Но, съ другой стороны, для глицерина съ тѣми же двумя кислотами, какъ и вообще для многоатомнаго алкоголя съ многоатомной кислотой, видится возможность существованія и такихъ ангидридо-гидратовъ, въ которыхъ есть и алкогольные и кислотные водяные остатки, а именно (ср. также § 234):



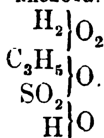


Къ числу такихъ, происходящихъ отъ многоатомныхъ алкоголей, ангидридо-гидратовъ, заключающихъ какъ алкогольные такъ и кислотные водяные остатки, принадлежатъ нѣкоторыя вещества, не совсѣмъ правильно называемыя кислотами, напримѣръ:

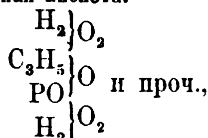
Гликоло-янтарная кислота (ср. § 233).



Глицерино-сѣрная кислота.

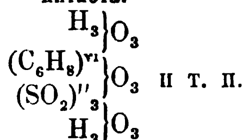


Глицерино-фосфорная кислота.



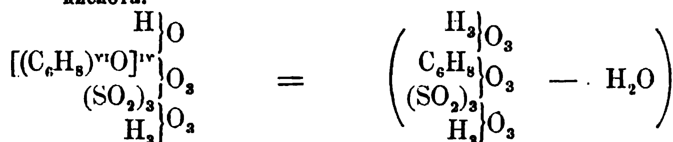
—тѣла, легко приготовляемыя взаимодѣйствіемъ кислотъ и алкоголей. Первое вещество изъ приведенныхъ здѣсь, очевидно, будетъ содержать одинъ алкогольный и одинъ кислотный, второе—два алкогольныхъ и одинъ кислотный,—а третье—два алкогольныхъ и два кислотныхъ водяныхъ остатка. Сюда же отнесется, напримѣръ:

Маннито-трехсѣрная кислота.



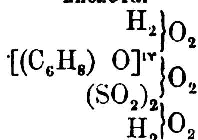
Разумѣется, что изъ частицы такихъ ангидридо-гидратовъ, содержащихъ нѣсколько водяныхъ остатковъ, могутъ происходить, потерею воды, новые ангидридо-гидраты съ меньшимъ числомъ этихъ остатковъ; таковою была бы, напримѣръ:

Маннитано-трехсѣрная кислота.

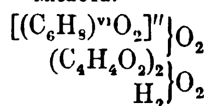


На самомъ дѣлѣ извѣстны вещества, аналогичныя приведенной, но еще не полученной, маннитано-трехсѣрной кислотѣ, а именно:

Маннитано-двусѣрная кислота.



Маннидо-двуянтарная кислота.



Ангидридо-гидраты въ природѣ. 248. Ангидридо-гидраты—и, по преимуществу, сложно-эфирные — весьма распространены въ природѣ. Есть много веществъ, встрѣчающихся особенно въ растеніяхъ и слывущихъ за нейтральныя, но способныхъ вымѣнивать часть своего водорода на нѣкоторые металлы, подобно высшимъ

алкоголямъ, или называемыхъ кислотами, хотя основность ихъ далеко не отвѣчаетъ большому количеству содержащагося въ нихъ кислорода. Такія вещества, получающія обыкновенно чисто эмпирическія названія — флоридзинъ (ср. § 139), салицинъ (ср. § 146), арбутинъ (ср. § 147), атамантинъ и пейцеданинъ (ср. § 147), маклюринъ и кверцитринъ (ср. § 149), эритринъ (ср. § 150), таннинъ (ср. § 193), амигдалинъ (ср. § 217), и проч. и проч. — почти всегда обладаютъ способностью, подъ извѣстными условіями (при содѣйствіи кислотъ, щелочей и проч.), вступать въ двойное разложеніе съ водою (присоединять элементы воды) и распадаться на два или нѣсколько болѣе простыхъ веществъ, обнаруживая такимъ образомъ свои ангидридныя свойства и нецѣльность своей частицы. Продукты ихъ распаденія обыкновенно бываютъ одарены болѣе опредѣленными химическими свойствами, кислыми или алкогольными, иногда же, въ свой чередъ, могутъ распадаться снова при пособіи элементовъ воды, и являются, слѣдовательно, опять нецѣльными ангидридо-гидратными частицами. Особенно часто между продуктами распаденія такихъ природныхъ сложныхъ ангидридо-гидратовъ, такъ называемыхъ глюкозидовъ, находятся глюкозы (см. § 152). Въ животныхъ организмахъ ангидридо-гидраты встрѣчаются, повидимому, также: сюда относятся, напр., вѣроятно, безазотныя кислоты (холевая, гіохолевая и проч.), происходящія распаденіемъ азотистыхъ кислотъ, находящихся въ желчи высшихъ животныхъ и т. п.

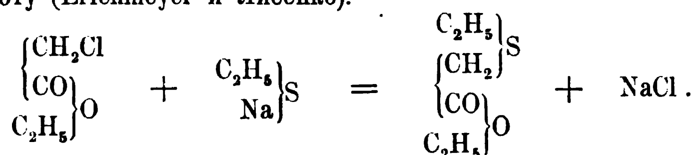
Когда различныя группы, посредственно соединенныя между собою, способны подвергаться опредѣленнымъ правильнымъ превращеніямъ, то не рѣдко, и не выходя изъ соединенія, онѣ могутъ испытывать эти измѣненія. Такимъ образомъ, является тогда возможность полученія, изъ извѣстнаго сложнаго ангидридо-гидрата, цѣлаго ряда производныхъ, происшедшихъ чистыми реакціями — производныхъ, которыя всѣ сохраняютъ способность распаденія съ выдѣленіемъ, напр., одного тѣла, тожественнаго съ получаемымъ при распаденіи первоначальнаго ангидридо-гидрата, и — другаго, представляющаго продуктъ опредѣленнаго превращенія, совершившагося въ частицѣ ангидридо-гидрата до его распаденія.

Иногда, частица природнаго вещества не распадается вовсе при помощи извѣстныхъ реагентовъ, но другіе реагенты тѣмъ не менѣе бываютъ способны обнаружить ея нецѣльность. — Таковы будутъ, напр., случаи выдѣленія изъ извѣстныхъ веществъ (ср. § 247) мэтила, и замѣщенія его водородомъ при дѣйствіи HJ,

въ то время какъ ѣдкія щелочи не дѣйствуютъ. Случаи эти указываютъ на то, что хотя мэтилъ и связанъ съ остальнымъ составомъ частицы помощью O, но что этотъ послѣдній связанъ непосредственно не съ окисленнымъ паемъ углерода (ср. § 246, а также § 242).

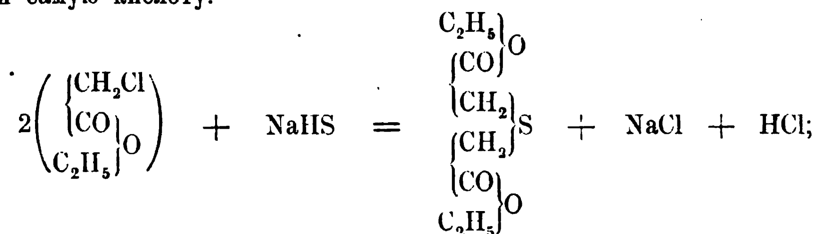
Извѣстные нынѣ природные ангидридо-гидраты весьма многочисленны, но они не представляютъ достаточно интереса въ теоретическомъ отношеніи для того, чтобы стоило здѣсь войти въ подробности о нихъ.

Тіо-, галоидо- и нитро-производныя ангидридо-гидратовъ. 249. Изъ отношеній между гидратами и тіо-производными, которыя были указаны въ предыдущихъ группахъ, легко заключить, что тіо-производныя ангидридо-гидратовъ могутъ быть весьма многочисленны, и составить заранѣе понятіе о способахъ, которыми тѣ или другія изъ этихъ производныхъ могутъ быть приготовлены. Правда, факты сюда относящіеся не многочисленны, но ихъ существуетъ достаточно для того, чтобы ручаться за прилагаемость общихъ правилъ къ ангидридо-гидратнымъ тіо-производнымъ. Напр., монохлороуксусный эфиръ съ этил-меркаптидомъ натрія даетъ эфиръ этсульфацетовой кислоты, или, что все равно, дву-этильный эфиръ однотіогликоловой кислоты, изъ котораго, безъ сомнѣнія, можно приготовить и самую эфирокислоту (Erlenmeyer и Лисенко):



$$\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CO\end{matrix}\right.\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right.\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix} + NaCl.$$

Далѣе, получено вещество, соотвѣтствующее двуэтиленному алкоголю и содержащее одинъ пай сѣры вмѣсто кислорода (Carius). Дѣйствуя однохлороуксуснокислымъ этиломъ на алкогольный растворъ сульфгидрата калія или натрія, получаютъ (Heintz, Wislicenus) эфиръ однотіо-дигликоловой кислоты, а изъ него и самую кислоту:



$$2\left(\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CO\end{matrix}\right.\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right) + NaHS = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\\left\{CO\right.\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\left\{CH_2\right.\\\left\{CH_2\right.\end{matrix}\right\}S\\\left.\begin{matrix}\left\{CO\right.\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + NaCl + HCl;$$

реакціей эпихлоргидрина съ сульфгидратомъ калія можно получить (Reboul) однотіо-глицидъ $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''O\\H\end{matrix}\right\}S$ и проч. и проч.

Всѣ эти тіо-частицы соотвѣтствуютъ общимъ законамъ химическаго строенія.

То, что сказано о тіо-производныхъ ангидридо-гидратовъ, можно повторить и о галоидныхъ и нитрованныхъ ихъ производныхъ. Составъ и способы полученія этихъ веществъ легко предвидѣть изъ всего изложеннаго выше, но, обращая здѣсь вниманіе преимущественно на теоретическую сторону науки, нѣтъ причины входить о нихъ въ подробности.

Стоитъ замѣтить, однако же, что замѣщеніе водорода группой NO_2 можетъ происходить и въ ангидридо-гидратахъ углеводныхъ. Такой случай представляетъ полученіе болѣе или менѣе нитрованныхъ древесинъ (пироксилинъ, фульмикотонъ, нитроцеллюлозъ), изъ которыхъ однѣ отличаются значительной взрывчивостью, другія — способностью растворяться въ спиртѣ и эфирѣ, образуя клейкую жидкость (коллодіумъ). Сюда же отнесутся ксилоидинъ (нитрованный крахмалъ), нитродекстринъ, нитроинозитъ и проч. Впрочемъ, легко можетъ быть, что здѣсь, какъ и въ такъ называемомъ нитроглицеринѣ, замѣщенію группой NO_2 подвергся водный водородъ, и что упомянутыя тѣла представляютъ, слѣдовательно, не настоящіе нитропродукты, а сложно-эфирныя производныя азотной кислоты.

КЛАССЪ ТРЕТІЙ.

УГЛЕРОДИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ, СОДЕРЖАЩІЯ ТРЕХ- (И ПЯТИ-) АТОМНЫЙ АЗОТЪ.

Общій очеркъ углеродистыхъ соединеній, содержащихъ азотъ. 250. Изъ числа углеродистыхъ соединеній, содержащихъ элементы значительной атомности, наиболѣе изслѣдованы азотистыя вещества. Многочисленные представители этаго класса получаются не только искусственно, но также играютъ весьма важную роль въ организмахъ, преимущественно животныхъ.

Въ предыдущихъ отдѣлахъ этой книги, читатель познакомился съ нѣкоторыми веществами, заключающими окисленный азотъ, то присоединенный къ углю радикаловъ прямо своимъ сродствомъ (въ нитропроизводныхъ), то связанный съ нимъ посредствомъ кислорода (въ азотисто- и азотнокислыхъ эфирахъ). Во всѣхъ этихъ, уже упоминавшихся, тѣлахъ, группа, состоящая изъ азота и кислорода, является одноатомною и, потому, естественно, многоатомная натура азотныхъ паевъ не можетъ условливать накопленія углеродистыхъ радикаловъ въ данной частицѣ. — Въ значительномъ числѣ азотистыхъ соединеній, помѣщаемыхъ ниже, азотъ является, напротивъ, подобно кислороду въ ангидридахъ, причиной извѣстнаго усложненія частицъ. Въ то же время онъ опредѣляетъ здѣсь, въ значительной степени, химическій характеръ веществъ, подобно тому, какъ опредѣляетъ его, напр., кислородъ въ гидратахъ тѣмъ, что вводитъ за собой водородъ, — въ альдегидахъ тѣмъ, что заключается въ нихъ въ видѣ характеристичной группы CHO, — въ перекисяхъ кислотныхъ радикаловъ тѣмъ, что содержится тутъ въ особой формѣ—вѣроятно, въ видѣ группы $(OO)''$ и проч. Въ

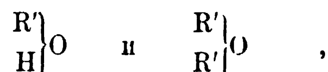
самомъ дѣлѣ, и азотистыя соединенія, точно также, какъ кислородныя, могутъ быть раздѣлены, смотря по способу помѣщенія азота въ частицѣ, на характеристическіе разряды, члены которыхъ болѣе или менѣе рѣзко отличаются другъ отъ друга по своимъ химическимъ отношеніямъ. — Руководясь этими отношеніями, и исключивъ уже описанныя прежде производныя, содержащія окисленный азотъ, всѣ остальныя азотистыя органическія вещества можно распредѣлить въ слѣдующіе разряды: 1) тѣла, содержащія азотъ амміакальный, связывающій въ одну частицу бо̀льшее или меньшее количество радикаловъ и элементарныхъ паевъ, подобно тому, какъ связываетъ онъ паи водорода въ амміакѣ, или — паи водорода и различные другіе паи, или остатки, въ соляхъ аммонія; 2) ціанистыя соединенія, которыя близки, во многихъ отношеніяхъ, къ амміакальнымъ органическимъ производнымъ, и часто легко переходятъ въ эти послѣднія, или образуются изъ нихъ, но содержатъ азотъ въ соединеніи съ углемъ, въ видѣ группы $(CN)'$, извѣстной подъ именемъ ціана или синерода; 3) азопроизводныя и 4) діазопроизводныя, химическое строеніе которыхъ еще мало извѣстно; однако же, строеніе, открытое только для ароматическихъ соединеній, можетъ имѣть, повидимому, значеніе и для всѣхъ другихъ.—Въ азо- и діазо-производныхъ паи азота присутствуютъ попарно. Оба разряда веществъ характеризуются, какъ своими способами происхожденія (см. § 126), такъ и своеобразными свойствами, и послѣдними оказываются весьма различными другъ отъ друга. Не смотря на это, химическое строеніе веществъ обоихъ этихъ разрядовъ, вѣроятно, имѣетъ много общаго.

Первый изъ этихъ разрядовъ, состоящій изъ веществъ болѣе или менѣе аналогичныхъ съ безуглеродными амміакальными производными—повторяющихъ, болѣе или менѣе рѣзко, типъ амміака NH_3, хлористаго аммонія NH_4Cl и т. п.—охватываетъ значительное большинство извѣстныхъ нынѣ и, по отношенію къ химическому строенію, хорошо изслѣдованныхъ углеродистыхъ соединеній, содержащихъ азотъ.

Общій очеркъ строенія углеродистыхъ амміакальныхъ производныхъ. 251. Руководясь общими понятіями о строеніи частицъ (ср. § 37), а также соображеніями и фактами, относящимися къ химическому строенію ангидридовъ и ангидридо-гидратовъ (см. §§ 206 и 239), не трудно сдѣлать выводы и о тѣхъ случаяхъ

строенія, которые являются возможными при усложняющемъ вліяніи многоатомнаго азотнаго пая, когда, въ углеродистой частицѣ, принадлежитъ ему та же роль, какъ въ амміакѣ и его производныхъ. Если усложняющее значеніе двуатомнаго кислороднаго пая ведетъ къ образованію огромнаго количества тѣлъ, то понятно, что соотвѣтствующее вліяніе азота, имѣющаго бо̀льшую атомность, будетъ причиною существованія нецѣльныхъ частицъ еще болѣе многочисленныхъ и разнообразныхъ.

Въ самомъ дѣлѣ, если для пая кислорода O'', одноатомнаго радикала R' и водорода, является возможнымъ образованіе гидрата и ангидрида:



$$\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O ,$$

то для азота, дѣйствующаго тремя единицами сродства, получаются случаи:

$$\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N , \quad \left.\begin{matrix}R'_2\\H\end{matrix}\right\}N \quad \text{и} \quad R'_3N.$$

Каждый изъ нихъ можетъ быть разсматриваемъ или какъ случай замѣщенія водорода въ амміакѣ радикаломъ R', или какъ случай замѣщенія водорода той частицы, остатокъ которой представляетъ R', остатками амміака. Если, напр., $R' = CH_3$, то первая изъ трехъ частицъ является какъ бы продуктомъ замѣщенія водорода въ CH_4, или водянаго остатка въ мэтильномъ алкоголѣ и т. п., одноатомнымъ остаткомъ $(NH_2)'$, вторая — какъ замѣщеніе 2H въ $2CH_4$ двуатомнымъ остаткомъ $(NH)''$, третья — какъ замѣщеніе 3H въ $3CH_4$ посредствомъ N''' и т. д.

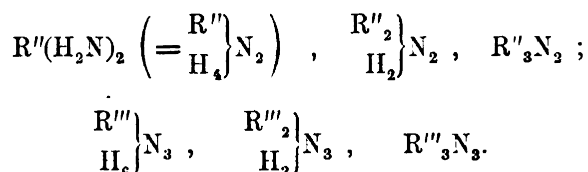
Такъ какъ азотъ можетъ дѣйствовать и пятью единицами сродства—преимущественно при томъ условіи, чтобы одна изъ этихъ единицъ насыщалась или галоидомъ (какъ въ NH_4Cl и его аналогахъ), или кислородомъ, связаннымъ съ кислотнымъ радикаломъ (какъ въ кислородныхъ аммонійныхъ соляхъ), то, обыкновенно, для амміакальнаго производнаго бываютъ возможны еще случаи:

$$\left.\begin{matrix}R'\\H_3\end{matrix}\right\}NCl , \quad \left.\begin{matrix}R'_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl , \quad \left.\begin{matrix}R'_3\\H\end{matrix}\right\}NCl , \quad R'_4NCl \text{ и т. п.}$$

Каждое изъ такихъ производныхъ можно разсматривать или какъ продуктъ замѣщенія H въ H_4NCl, или какъ продуктъ замѣщенія паевъ водорода въ одной, двухъ, трехъ или четырехъ органическихъ

частицахъ группами $(H_3NCl)'$, $(H_2NCl)''$, $(HNCl)'''$ и $(NCl)^{iv}$. — Какъ амміакъ, по отношенію къ хлористому аммонію и различнымъ солямъ своимъ, представляетъ вещество непредѣльное, дающее эти соли прямымъ присоединеніемъ кислотъ, такъ и органическія производныя амміакальнаго типа могутъ, обыкновенно, такими же присоединеніями, переходить къ типу аммонійныхъ солей. — Всѣ эти органическія соединенія, смотря потому, представляютъ они случай замѣщенія однаго, двухъ или трехъ паевъ водорода амміакальнаго, а, слѣдовательно, смотря потому, сколько содержится въ нихъ паевъ углерода, непосредственно соединеннаго съ азотомъ, получаютъ названіе первичныхъ, вторичныхъ или третичныхъ.

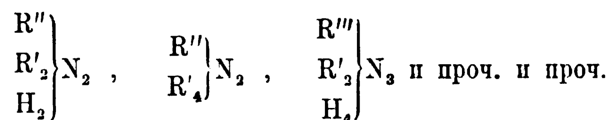
Если амміакальныя органическія производныя образуются при участіи радикала двуатомнаго, трехатомнаго или радикала высшей атомности, то, очевидно, можетъ явиться и несравненно бо́льшее разнообразіе строенія частицъ; напримѣръ:



$$R''(H_2N)_2 \left(= \begin{matrix} R'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 \Big) , \quad \begin{matrix} R''_2 \\ H_2 \end{matrix}\Big\} N_2 , \quad R''_3N_2 ;$$

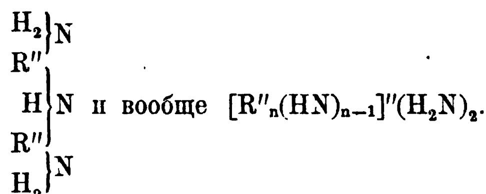
$$\begin{matrix} R''' \\ H_6 \end{matrix}\Big\} N_3 , \quad \begin{matrix} R'''_2 \\ H_3 \end{matrix}\Big\} N_3 , \quad R'''_3N_3 .$$

Для каждой изъ этихъ формулъ мыслимы производныя типа солей аммонія, а для тѣхъ, которыя содержатъ водородъ—еще и такія производныя, гдѣ вмѣсто бо́льшаго или меньшаго числа водородныхъ паевъ, стоитъ эквивалентное количество радикаловъ меньшей атомности (ср. § 219); напримѣръ:



$$\begin{matrix} R'' \\ R'_2 \\ H_2 \end{matrix}\Bigg\} N_2 , \quad \begin{matrix} R'' \\ R'_4 \end{matrix}\Big\} N_2 , \quad \begin{matrix} R''' \\ R'_2 \\ H_4 \end{matrix}\Bigg\} N_3 \text{ и проч. и проч.}$$

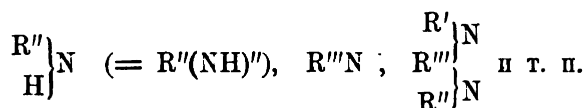
Во всѣхъ до сихъ поръ приведенныхъ случаяхъ число паевъ азота, заключающихся въ частицѣ, соотвѣтствуетъ атомности того радикала, который сдерживаетъ эти паи азота въ частицѣ. Но если въ частицѣ находится болѣе одного многоатомнаго радикала, то является возможнымъ существованіе и такихъ производныхъ, въ которыхъ количество паевъ амміакальнаго азота превышаетъ болѣе или менѣе значительно атомность радикаловъ; напр., для двуатомныхъ радикаловъ эти производныя будутъ:



$$\left.\begin{matrix}H_2\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}R''\\H\\R''\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H_2\end{matrix}\right\}N \text{ и вообще } [R''_n(HN)_{n-1}]''(H_2N)_2.$$

Скучиваніе радикаловъ, азота и водорода въ частицѣ отвѣчаетъ здѣсь, очевидно, образованію поли-алкоголей. Двуатомные амміакальные остатки $(HN)''$ играютъ здѣсь ту же роль, какъ въ поли-алкоголяхъ кислородные паи, а одноатомные амміакальные остатки — роль водяныхъ остатковъ [1]).

Потомъ, для радикаловъ многоатомныхъ, возможно, разумѣется, и существованіе производныхъ амміакальныхъ съ однимъ паемъ азота или, вообще — съ числомъ паевъ азота меньшимъ, чѣмъ то, которое отвѣчаетъ атомности радикала; напримѣръ:



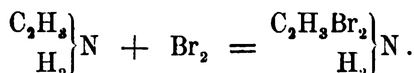
$$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}N\ (= R''(NH)''),\quad R'''N\ ;\quad \left.\begin{matrix}R'\\R'''\\R''\end{matrix}\right\}N_2 \text{ и т. п.}$$

Въ свой чередъ, составъ радикаловъ оказываетъ извѣстное вліяніе на характеръ амміакальныхъ производныхъ. Тѣ изъ нихъ,

[1]) Накопленіе паевъ азота въ частицѣ амміакальныхъ производныхъ и т. п. иногда, быть можетъ, обусловливается также непосредственнымъ химическимъ сцѣпленіемъ этихъ паевъ. Подобная ипотеза, впрочемъ, нуждается еще въ дальнѣйшемъ подтвержденіи фактами. Если обратить вниманіе на то, какъ значительно различаются по своимъ свойствамъ діазо-производныя (въ которыхъ можно принять почти съ несомнѣнностью присутствіе непосредственно соединенныхъ между собою паевъ азота)—отъ амміакальныхъ производныхъ и проч., то выше упомянутая ипотеза кажется очень смѣлой. Если же принять въ соображеніе, какъ сильно зависитъ химическій характеръ азота отъ натуры соединенныхъ съ нимъ элементовъ (какъ значительно различается, напр., химическая функція металлоподобной аммонійной группы $(NH_4)'$ отъ группъ $(NO)'$ и (NO_2)—), то такой ипотезѣ все таки нельзя отказать въ извѣстной долѣ вѣроятности. — Опираясь на эту ипотезу, стараются иногда объяснить то обстоятельство, что нѣкоторыя амміакальныя производныя, хотя и содержатъ нѣсколько паевъ азота, однако, являются способными соединяться только съ одной частицей кислоты. Если амміакальное производное $R''H_4N_2$ представляетъ строеніе $R''(H_2N)_2$, то естественно ожидать, что оно должно быть двукислотнымъ; если же его строеніе выразить формулой $\left.\begin{matrix}R''\\(H_4N)'\end{matrix}\right\}N$, то въ немъ только одинъ изъ паевъ азота обладаетъ двумя свободными единицами сродства и частица его, конечно, въ состояніи соединиться только съ одной частицей кислоты.

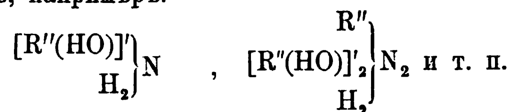
которыя заключаютъ исключительно углеводородные (алкогольные) радикалы, обыкновенно отличаются явно щелочными свойствами, какъ самъ амміакъ, и несутъ вообще названіе аминовъ; тѣ же, въ которыхъ находятся одни кислотные (окси-углеводородные) радикалы обнаруживаютъ бо̀льшею частью лишь слабое стремленіе къ соединенію съ кислотами, или даже вовсе не имѣютъ его, и называются амидами. Между аминами и амидами, разумѣется, возможны многочисленные переходы — тѣла, заключающія и алкогольные, и кислотные радикалы вмѣстѣ. Амины и амиды будутъ главными, такъ сказать, центральными группами въ числѣ органическихъ веществъ съ амміакальнымъ азотомъ въ составѣ (ср. § 79).

Съ другой стороны, степень насыщенности радикаловъ имѣетъ вліяніе на характеръ азотистыхъ частицъ, и можетъ придавать имъ способность къ тѣмъ или другимъ извѣстнымъ превращеніямъ. Такъ, напр., аминъ, содержащій радикалъ $(C_2H_3)'$, оказывается, конечно, непредѣльнымъ и способнымъ къ слѣдующей реакціи прямаго присоединенія:



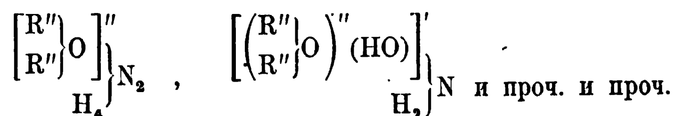
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + Br_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3Br_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Далѣе, понятно, что усложненіе частицы амміакальныхъ производныхъ, заключающихъ многоатомные радикалы, можетъ вызываться, въ одно время, и азотомъ, и кислородомъ. Вліяніе послѣдняго будетъ здѣсь то же, какъ въ группахъ веществъ, описанныхъ выше. Иногда кислородъ входитъ въ составъ аминовъ и амидовъ въ видѣ водяныхъ остатковъ съ тѣмъ или другимъ характеромъ, напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}[R''(HO)]'\\H_2\end{matrix}\right\}N \quad , \quad \left.\begin{matrix}R''\\ [R''(HO)]'_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ и т. п.}$$

Отсюда — существованіе гидратаминовъ и гидратамидовъ (ср. §§ 79 и 220). Иногда кислородъ можетъ — также, какъ это бываетъ въ ангидридахъ — связывать самые радикалы, присутствующіе въ амміакальномъ производномъ (ср. § 44); напримѣръ:



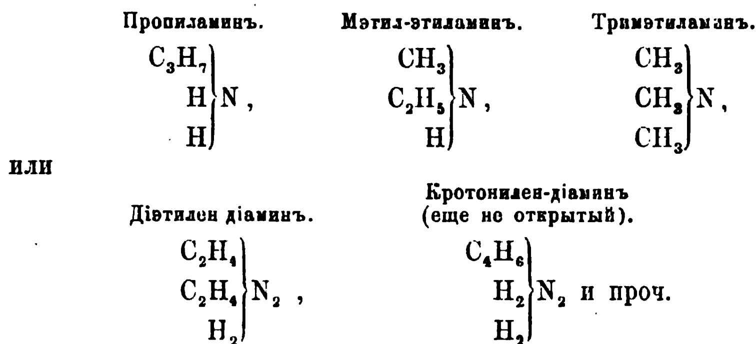
$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}R''\\R''\end{matrix}\right\}O\right]''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 \quad , \quad \left.\begin{matrix}\left[\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\end{matrix}\right\}O\right)''(HO)\right]'\\H_2\end{matrix}\right\}N \text{ и проч. и проч.}$$

ПЕРВАЯ ГРУППА.

Амины или амміакальныя производныя углеводородныхъ радикаловъ.

Изомерія и метамерія аминовъ. Общіе способы ихъ образованія. 252. Всѣ амины, независимо отъ атомности радикаловъ и количества азота, въ нихъ содержащагося, обнаруживаютъ много общаго по составу, по способамъ происхожденія и по свойствамъ.

Для всѣхъ аминовъ вообще возможны многочисленные случаи изомеріи и метамеріи. Первая будетъ имѣть мѣсто преимущественно при одинаковомъ количествѣ амміакальнаго водорода, и при изомеріи радикаловъ (напр., пропиламинъ и псейдопропиламинъ), вторая — при различномъ количествѣ амміакальнаго водорода и при различіи количества и состава радикаловъ, вошедшихъ въ частицу амина; напримѣръ:



Пропиламинъ.	Мэтил-этиламинъ.	Триметиламинъ.
$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$,	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$,	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N$,

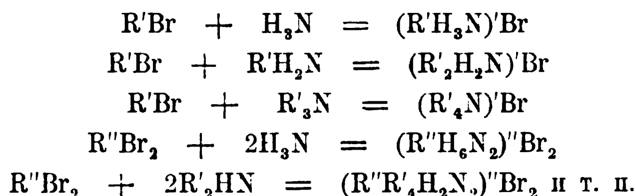
или

Діэтилен діаминъ.	Кротонилен-діаминъ (еще не открытый).
$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$,	$\left.\begin{matrix}C_4H_6\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ и проч.

Огромность разнообразія аминовъ весьма осязательно обнаруживается въ слѣдующихъ цифрахъ: для пятнадцати одноатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ, если считать ихъ первичные, вторичные, третичные амины и соединенія формулы R'_4NCl, возможны 3875 производныхъ (Berthelot); а для 52-хъ одноатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ съ 32-мя двуатомными радикалами, число

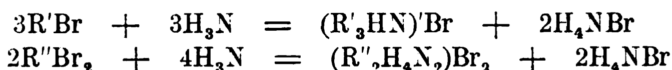
однихъ возможныхъ тріаминовъ (аминовъ съ тремя паями амміакальнаго азота въ составѣ) простирается до 35,000 милліоновъ (Broughton).

Общій способъ происхожденія, примѣняемый къ большинству аминовъ, заключается въ дѣйствіи амміака (въ водномъ, или лучше, въ алкогольномъ растворѣ, обыкновенно при нагрѣваніи въ закрытыхъ сосудахъ) или аминовъ на галоидныя соединенія алкогольныхъ радикаловъ (A. W. Hofmann). Если въ дѣйствіе входитъ одна только частица алкогольнаго галоидангидрида, то реакція имѣетъ видъ прямаго соединенія; если же реагируютъ нѣсколько частицъ галоидангидрида, то происходитъ двойное разложеніе, при которомъ, кромѣ соли замѣщеннаго аммонія, образуется еще галоидная соль аммонія простаго, напримѣръ:



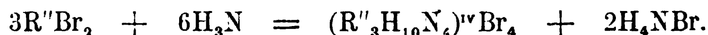
$$R'Br + H_3N = (R'H_3N)'Br$$
$$R'Br + R'H_2N = (R'_2H_2N)'Br$$
$$R'Br + R'_3N = (R'_4N)'Br$$
$$R''Br_2 + 2H_3N = (R''H_6N_2)''Br_2$$
$$R''Br_2 + 2R'_2HN = (R''R'_4H_2N_2)''Br_2 \text{ и т. п.}$$

и далѣе



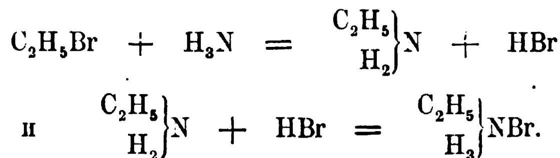
$$3R'Br + 3H_3N = (R'_3HN)'Br + 2H_4NBr$$
$$2R''Br_2 + 4H_3N = (R''_2H_4N_2)Br_2 + 2H_4NBr$$

или также (въ случаѣ происхожденія поли-соединенія, см. выше):



$$3R''Br_2 + 6H_3N = (R''_3H_{10}N_4)^{IV}Br_4 + 2H_4NBr.$$

Въ сущности, и тѣ реакціи, гдѣ оба реагирующія вещества остаются соединенными въ происходящей частицѣ, представляютъ двойныя разложенія. Въ самомъ дѣлѣ, бромъ галоидангидрида, бывшій въ немъ прямо соединеннымъ съ углемъ, связанъ, въ частицѣ происходящаго бромистаго замѣщеннаго аммонія, съ азотомъ. Если дѣйствуютъ C_2H_5Br и H_3N, то, собственно говоря, тутъ имѣютъ мѣсто двѣ фазы превращенія:

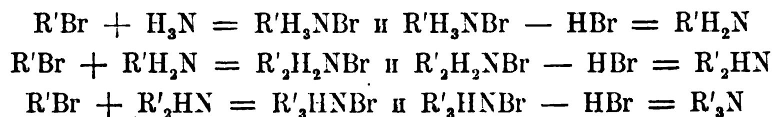


$$C_2H_5Br + H_3N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + HBr$$

$$\text{и} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + HBr = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NBr.$$

Обыкновенно, различныя реакціи, выраженныя выше приведенными уравненіями, идутъ одновременно, такъ что продуктъ

представляетъ вообще смѣсь галоидныхъ солей различныхъ аминовъ. Когда въ этихъ послѣднихъ заключается аммоній не вполнѣ замѣщенный, то, при дѣйствіи на нихъ ѣдкихъ щелочей, отнимается галоидоводородная кислота и, при перегонкѣ, получаются амины, содержащіе радикалы, заключавшіеся въ частицѣ замѣщеннаго аммонія: изъ бромистаго діэтиламмонія получится, напр., діэтиламинъ, изъ бромистаго триметиламмонія — триметиламинъ, изъ бромистаго мэтил-этил-амиламмонія — мэтил-этил-амиламинъ и т. д. Такимъ образомъ, подвергая аминъ дѣйствію алкогольнаго галоидангидрида, потомъ — дѣйствію щелочи, и обработывая полученный новый аминъ опять алкогольнымъ галоидангидридомъ, можно переходить къ аминамъ все бо̀льшей и бо̀льшей замѣщенности, а именно:



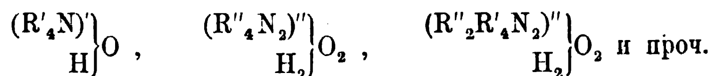
$$R'Br + H_3N = R'H_3NBr \text{ и } R'H_3NBr - HBr = R'H_2N$$
$$R'Br + R'H_2N = R'_2H_2NBr \text{ и } R'_2H_2NBr - HBr = R'_2HN$$
$$R'Br + R'_2HN = R'_3HNBr \text{ и } R'_3HNBr - HBr = R'_3N$$

и наконецъ:

$$R'Br + R'_3N = R_4NBr.$$

Разумѣется, что въ каждой изъ такихъ частицъ радикалы R могутъ быть или тожественны, или различны въ бо̀льшей или меньшей степени.

Галоидныя соли, принадлежащія вполнѣ замѣщеннымъ аммоніямъ (напр., іодистый тетрэтиламмоній, іодистый діэтилен-тетрэтиламмоній и т. п.), не измѣняются при дѣйствіи ѣдкой щелочи, но только что приведенныя іодистыя соединенія и имъ подобныя, при обработкѣ ихъ водныхъ растворовъ свѣжеосажденною окисью серебра элиминируютъ свой іодъ и результатомъ такого превращенія бываютъ гидраты вполнѣ замѣщенныхъ аммоніевъ, т. е. совершенные аналоги ѣдкихъ щелочей (щелочныхъ металлическихъ гидратовъ); напримѣръ:



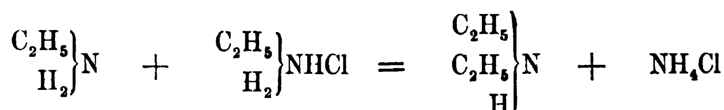
$$\left.\begin{matrix}(R'_4N)'\\H\end{matrix}\right\}O\,,\quad \left.\begin{matrix}(R''_4N_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\,,\quad \left.\begin{matrix}(R''_2R'_4N_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ и проч.}$$

При разительномъ сходствѣ аминовъ и ихъ производныхъ съ амміакомъ и его производными, существованіе этихъ гидратовъ служитъ доказательствомъ аналогіи аммонія со щелочными металлами и восполняетъ пробѣлъ, оставляемый несуществованіемъ гидрата незамѣщеннаго аммонія — $(NH_4)'HO$.

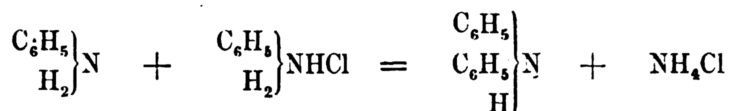
Выше приведенные способы образованія и превращенія относятся также и ко многимъ ароматическимъ аминамъ, за исключеніемъ, однако, аминовъ такихъ ароматическихъ радикаловъ, галоидныя соединенія которыхъ не обладаютъ способностью обмѣнивать свой хлоръ (ср. § 123). Такъ, напр., бензиламины (Cannizzaro, Limpricht) различной замѣщенности получаются прямымъ дѣйствіемъ хлористаго бензила $C_6H_5(CH_2Cl)$ на амміакъ; но фениламинъ или нафтиламинъ не образуются, однако же, этимъ способомъ изъ хлористаго фенила C_6H_5Cl или хлористаго нафтила $C_{10}H_7Cl$; точно также не могутъ получаться соотвѣтствующіе амины при дѣйствіи и хлоротолуола $C_6H_4Cl(CH_3)$ на амміакъ. Вообще описаннымъ методомъ приготовленія могутъ быть введены въ непосредственное соединеніе съ амміакальными остатками только углеродныя группы алкогольныхъ радикаловъ жирнаго ряда, а не конденсированныя углеродныя группы ароматическихъ и подобныхъ имъ радикаловъ.

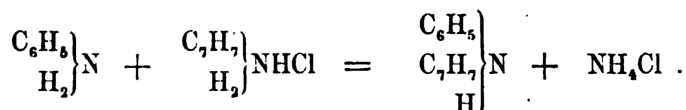
Для приготовленія ароматическихъ аминовъ и главнымъ образомъ такихъ, въ которыхъ ароматическіе радикалы находятся въ непосредственномъ соединеніи съ амміакальными остатками, пользуются дѣйствіемъ нѣкоторыхъ возстановляющихъ реагентовъ (сѣроводородъ и сѣрнистый аммоній, желѣзныя опилки съ уксусной кислотой, цинкъ съ кислотами, олово съ соляной кислотой, ср. § 126) на нитропроизводныя углеводородовъ. Превращеніе состоитъ здѣсь вообще въ переходѣ группы NO_2 въ одноатомный амміакальный остатокъ NH_2 (Зининъ, см. § 126). Изъ нитробензола $C_6H_5(NO_2)$ можетъ получиться, такимъ образомъ, **фениламинъ** или **анилинъ** $(C_6H_5)H_2N$, изъ нитронафталина — **нафтиламинъ** (**нафталидамъ**) $(C_{10}H_7)H_2N$, изъ двунитробензола — **фенилендіаминъ** $(C_6H_4)''H_4N_2$ и т. п.

Способъ превращенія первичныхъ аминовъ въ амины высшаго замѣщенія, примѣнимый, какъ кажется, для большинства аминовъ, а также и для только что упомянутыхъ ароматическихъ, состоитъ въ дѣйствіи солей аминовъ на свободный аминъ (De Laire, Girard и Chapoteaut). Этимъ способомъ могутъ быть получены діэтиламинъ, дифениламинъ, фенилтолуиламинъ и проч.; напримѣръ:

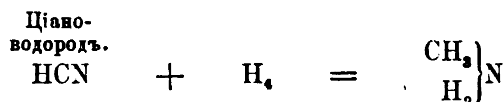


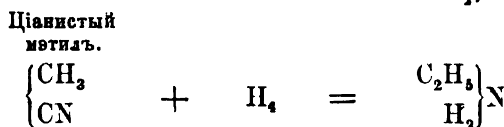
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NHCl = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + NH_4Cl$$



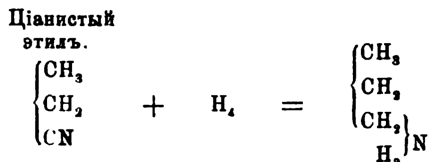


Довольно общимъ способомъ происхожденія аминовъ является также, повидимому, присоединеніе водорода къ ціанистымъ соединеніямъ. Оно можетъ происходить или при дѣйствіи цинка и соляной кислоты (Mendius, Fairley), или при пропусканіи сухой смѣси паровъ ціанистаго вещества и водорода чрезъ нагрѣтую трубку, наполненную порошкомъ платины (Debus). Реакція эта интересна тѣмъ, что даетъ возможность переходить отъ низшихъ алкоголей къ аминамъ алкоголей высшихъ [1]): ціановодородъ даетъ, этимъ способомъ, мэтиламинъ, ціанистый мэтилъ — этиламинъ, ціанъ производитъ этилен-діаминъ, ціанистый этиленъ даетъ одинъ изъ бутилендіаминовъ:

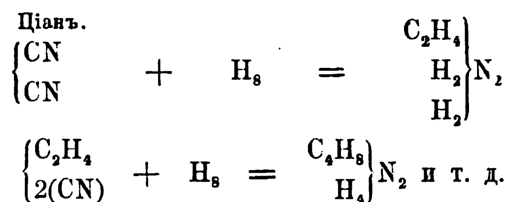




[1]) Такъ какъ отъ амина соотвѣтствующимъ дѣйствіемъ азотисто-кислой соли можно переходить къ азотистокислому эѳиру алкогольнаго радикала, заключающагося въ аминѣ, и отъ него уже и къ самому алкоголю, то такимъ образомъ здѣсь имѣется возможность синтетическаго образованія алкоголей. Пропильный алкоголь, полученный этимъ способомъ изъ ціанистаго этила, оказался, однако же (подобно синтетически полученному пропильному алкоголю изъ іодгидрина этилен-гликола, см. § 132), страннымъ образомъ, вторичнымъ (Linnemann), хотя уравненіе образованія амина:



позволяло, очевидно, ожидать алкоголя съ нормальнымъ пропиломъ въ составѣ (ср. дополненіе къ стр. 212).



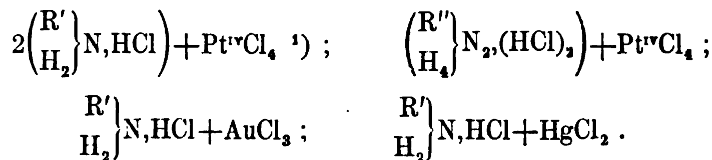
Ціанъ.

$$\begin{Bmatrix}CN\\CN\end{Bmatrix} + H_8 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

$$\begin{Bmatrix}C_2H_4\\2(CN)\end{Bmatrix} + H_8 = \left.\begin{matrix}C_4H_8\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 \text{ и т. д.}$$

Наконецъ, разнообразные летучіе амины происходятъ при сухой перегонкѣ различныхъ азотистыхъ веществъ; напр., цѣлый рядъ аминовъ находится, въ такъ называемомъ, маслѣ оленьяго рога (Oleum animale Dippelii). Вообще, можно сказать, что если извѣстное азотистое тѣло способно производить амміакъ при опредѣленномъ превращеніи, то производное этаго тѣла, содержащее большее или меньшее число алкогольныхъ радикаловъ, вмѣсто того водорода, который выдѣляется въ видѣ амміака, даетъ, при соотвѣтствующемъ превращеніи, аминъ этихъ радикаловъ. Слѣдуя такому взгляду, можно, по составу соединеній, дающихъ амины при какихъ либо условіяхъ, дѣлать заключеніе о составѣ тѣхъ веществъ, отъ которыхъ эти соединенія могутъ считаться происшедшими, чрезъ замѣщеніе амміакальнаго водорода углеводородистыми радикалами.

Свойства аминовъ и ихъ производныхъ вообще. 253. Менѣе сложные амины различной атомности, вообще, жидки; а тѣ, которые содержатъ радикалы значительной сложности, бываютъ иногда тверды и кристалличны. Почти всѣ амины способны улетучиваться безъ разложенія. Гидраты сполна замѣщенныхъ аммоніевъ представляютъ, напротивъ, всегда нелетучія вещества, бо̀льшею частью легко растворимыя въ водѣ и способныя иногда кристаллизоваться. Галоидныя и кислородныя соли замѣщенныхъ аммоніевъ обыкновенно тоже тверды и кристаллизуются. Первыя изъ нихъ особенно легко входятъ въ двойныя соляныя соединенія съ четыреххлористой платиной, и способны образовать подобныя же соединенія съ треххлористымъ золотомъ и двухлористой ртутью. Составъ этихъ солей отвѣчаетъ вообще слѣдующимъ формуламъ:



$$2\left(\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N,HCl\right)+Pt^{IV}Cl_4 \text{ [1]} ; \quad \left(\left.\begin{matrix}R''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2,(HCl)_2\right)+Pt^{IV}Cl_4 ;$$

$$\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N,HCl+AuCl_3 ; \quad \left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N,HCl+HgCl_2 .$$

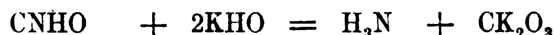
[1]) Pt=197,4; Au=197; Hg=200.

Платиновыя соли, обыкновенно довольно трудно растворимыя и, часто, легко кристаллизующіяся, преимущественно употребляются какъ матеріалъ для элементарныхъ анализовъ и для опредѣленія величины частицы амина.

Амины, по всѣмъ своимъ химическимъ отношеніямъ, оказываютъ разительное сходство съ амміакомъ, и вообще могутъ входить вмѣсто него почти во всѣ реакціи, образуя замѣщенныя производныя, отличающіяся отъ образующихся съ амміакомъ тѣмъ, что въ нихъ, вмѣсто простаго амміакальнаго остатка, содержится остатокъ замѣщенный — такой, въ которомъ, вмѣсто части или всего амміакальнаго водорода, содержатся углеводородные радикалы. Частица діаминовъ часто играетъ въ подобныхъ случаяхъ роль двухъ паевъ амміака, а частица тріаминовъ — роль трехъ паевъ амміака. Гидраты сполна замѣщенныхъ аммоніевъ, съ своей стороны, вполнѣ сходны съ гидратомъ калія и натрія, растворы ихъ почти столько же щелочны и ѣдки и, также какъ ѣдкое кали и натръ, способны омылять жиры, осаждать металлическіе окислы и т. п. Дѣйствіемъ іодистаго этила или мэтила, эти гидраты далѣе не измѣняются.—Рѣзкое различіе, существующее между этими веществами и аминами, и различное отношеніе галоидныхъ солей аммоніевъ вполнѣ замѣщенныхъ, съ одной стороны, и солей аммоніевъ, содержащихъ еще амміакальный водородъ (см. предыд. §), съ другой, къ щелочамъ и окиси серебра, а затѣмъ и легкость, съ которой можетъ совершаться замѣщеніе амміакальнаго водорода, при дѣйствіи CH_3J или C_2H_5J,—все это представляетъ удобный способъ для опредѣленія числа еще незамѣщенныхъ паевъ амміакальнаго водорода въ различныхъ аминахъ. Количество мэтила и этила, которое нужно ввести въ изслѣдуемый аминъ для того, чтобы получить соль вполнѣ замѣщеннаго аммонія, дающую при обработкѣ съ Ag_2O гидратъ этаго аммонія, указываетъ количество амміакальнаго (прямо соединеннаго съ азотомъ) водорода, бывшаго въ аминѣ (A. W. Hofmann). Подобное же замѣщеніе можетъ служить для разрѣшенія вопроса о томъ — будетъ ли изслѣдуемое тѣло аминъ или діаминъ, и для опредѣленія вѣса его частицы. Если простѣйшая эмпирическая формула амина найдена, то можетъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, возникнуть вопросъ о томъ, будетъ ли это моноаминъ, или формула должна быть удвоена, и тѣло представляетъ діаминъ, полимерный съ тѣмъ моноаминомъ, за который его можно счесть, не зная вели-

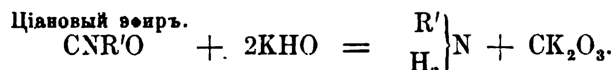
чины частицы [1]). Этилированіе или мэтилированіе (замѣщеніе амміакальнаго водорода этиломъ или мэтиломъ) можетъ отвѣтить на этотъ вопросъ, потому что для моноамина можно перейти только къ солямъ R'_2H_2NJ, R'_3HNJ и, наконецъ, къ R'_4NJ, а для діамина, кромѣ случаевъ замѣщенія паевъ водорода по-парно $R''R'_2H_4N_2J_2$, $R''R'_4H_2N_2J_2$ и $R''R'_6N_2J_2$, можно еще получить случай образованія соли $R''R'_5HN_2J_2$ (A. W. Hofmann).

Одноатомные амины или моноамины. 254. Изъ всѣхъ аминовъ болѣе изслѣдованы предѣльные и ароматическіе моноамины. Кромѣ общихъ способовъ образованія, упомянутыхъ выше, для предѣльныхъ аминовъ существуетъ и много другихъ. Изъ нихъ, первичныя, или — какъ называютъ ихъ еще — амидныя щелочи, происходятъ при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на сложные эфиры такъ называемой ціановой кислоты, и этой реакціей были онѣ получены впервые (Wurtz):



Ціановая кислота.

$$CNHO + 2KHO = H_3N + CK_2O_3$$

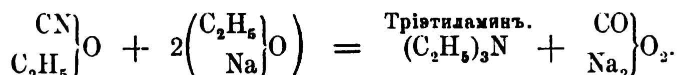


Ціановый эфиръ.

$$CNR'O + 2KHO = \left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N + CK_2O_3.$$

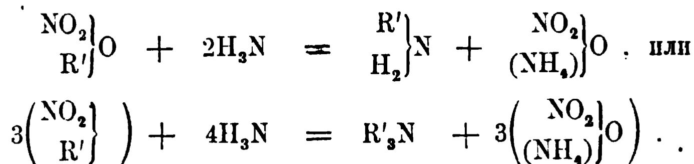
Такимъ же образомъ содержатся и эфиры ціануровой кислоты $C_3N_3H_3O_3$, полимерной съ ціановой кислотою.

Дѣйствуя алкоголятомъ натрія на ціановые эфиры, можно получать прямо третичный аминъ (A. W. Hofmann), напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O\right) = \underset{\text{Тріэтиламинъ.}}{(C_2H_5)_3N} + \left.\begin{matrix}CO\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Двойное разложеніе сложныхъ эфировъ — особенно азотнокислыхъ — съ амміакомъ при нагрѣваніи, часто ведетъ къ образованію какъ первичныхъ, такъ и вторичныхъ (имидныхъ) и третичныхъ (нитрильныхъ) аминовъ (Juncadella, Carey Lea); напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}NO_2\\R'\end{matrix}\right\}O + 2H_3N = \left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO_2\\(NH_4)\end{matrix}\right\}O \text{, или}$$

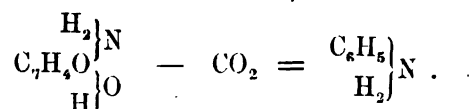
$$3\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\R'\end{matrix}\right\}\right) + 4H_3N = R'_3N + 3\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\(NH_4)\end{matrix}\right\}O\right)..$$

[1]) Подобное отношеніе существуетъ, наприм., между винил-аминомъ $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N = C_2H_5N$ и діэтилендіаминомъ $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = C_4H_{10}N_2$.

Дѣйствіе алкогольныхъ іодангидридовъ на металлическія амміакальныя производныя (напр., на соединенія **меркураммонія**) можетъ также вести къ образованію аминовъ (Müller, Sonnenschein).

Непредѣльные амины съ радикалами $(C_nH_{2n-1})'$ могутъ получаться тѣмъ же способомъ, какъ и предѣльные: **аллиламинъ** образуется, напр., дѣйствіемъ щелочи на ціанокислый аллилъ, а соли аллиламиновъ различной степени замѣщенія — въ особенности іодистый **тетраллил-аммоній** — происходятъ при дѣйствіи іодистаго аллила на водный амміакъ, даже при обыкновенной температурѣ (A. W. Hofmann и Cahours). Кромѣ того, есть случаи образованія непредѣльныхъ аминовъ потерею галоидоводородной кислоты изъ галоидныхъ производныхъ аминовъ предѣльныхъ: амины, содержащіе радикалъ $(C_2H_4Br)'$ даютъ, напр., подъ вліяніемъ щелочей, соотвѣтствующіе непредѣльные амины, заключающіе непредѣльный радикалъ винилъ (C_2H_3).

Что касается ароматическихъ аминовъ, то наиболѣе другихъ изслѣдованнымъ и главнымъ представителемъ ароматическихъ аминовъ можетъ считаться **фенил-аминъ** (кристаллинъ, кіанолъ, бензидамъ) или **анилинъ** $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Кромѣ полученія общимъ способомъ (возстановленіемъ нитробензола) тѣло это образуется при дѣйствіи фенола на амміакъ, — при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ амидо-кислотъ, потерею углекислоты и проч. Происхожденіе его изъ амидо-кислотъ совершенно отвѣчаетъ образованію бензола изъ бензойной кислоты, или — фенола изъ салициловой кислоты. Этимъ способомъ анилинъ полученъ изъ кислоты **амидобензойной** (бензаланина) и кислоты **антраниловой**, изъ которыхъ первая представляетъ оксибензойную, а вторая — салициловую кислоту, гдѣ, вмѣсто алкогольнаго водянаго остатка, находится остатокъ амміакальный (ср. § 182):



$$\left.\begin{matrix}H_2\}N\\C_7H_4O\\H\}O\end{matrix}\right. - CO_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\ .$$

Подобными же способами могутъ получаться и болѣе сложные гомологи анилина, для которыхъ, притомъ, имѣютъ мѣсто случаи изомеріи, соотвѣтствующіе изомеріи самихъ алкоголей. Такъ, **толуидину**, $C_7H_9N = \left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.$, получающемуся изъ то-

луола и способному кристаллизоваться, отвѣчаетъ жидкій изомеръ—бензиламинъ. $C_7H_9N = \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, происходящій отъ бензильнаго алкоголя.

Для характеристики физическихъ свойствъ монаминовъ достаточно привести слѣдующіе факты: мэтиламинъ, при обыкновенной температурѣ, газообразенъ, пахнетъ весьма сходно съ амміакомъ, чрезвычайно растворимъ въ водѣ (растворимѣе амміака—около 1000 об. въ 1-мъ об. воды) и, разъ зажженный, продолжаетъ горѣть въ воздухѣ; триметиламинъ жидокъ, кипитъ около +4° и обладаетъ непріятнымъ запахомъ сельдянаго разсола (въ которомъ, также какъ и въ нѣкоторыхъ растеніяхъ, онъ дѣйствительно содержится); этиламинъ кипитъ около 19°; діэтиламинъ — около 57°, мэтил-этил-амиламинъ — около 135°; діэтил-амиламинъ — около 154°, амил-аминъ — около 94°, а тріамиламинъ около 257°. Запахъ всѣхъ послѣднихъ аминовъ болѣе или менѣе аммоніаҡаленъ и характеристиченъ. Изъ этаго видно, что точка кипѣнія аминовъ возвышается по мѣрѣ усложненія частицы, — зависитъ ли оно отъ того, что присутствуютъ радикалы болѣе сложные, или отъ того, что число радикаловъ въ частицѣ увеличивается. Вмѣстѣ съ усложненіемъ измѣняется консистенція и уменьшается растворимость въ водѣ; напр., трицетиламинъ $(C_{16}H_{33})_3N$ твердъ, кристалличенъ, не растворимъ въ водѣ и плавится при 39°. Анилинъ маслообразенъ, тяжеле воды, кипитъ при 184,8°, а гомологи его еще труднѣе летучи и частью кристалличны; также тверды и кристалличны дифениламинъ, нафтиламинъ.

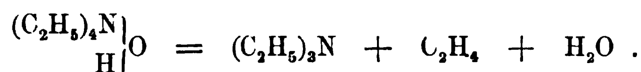
Кромѣ общей аминамъ способности — играть въ реакціяхъ роль амміака (между прочимъ, напр., образовать съ мѣдными, ртутными, платиновыми соединеніями производныя, соотвѣтствующія амміакальнымъ), нѣкоторымъ изъ нихъ принадлежатъ еще особыя превращенія. Такъ, азотистая кислота (или азотная кислота и окись азота, или азотистокислое серебро съ соляной кислотой) въ водномъ растворѣ даетъ съ анилиномъ фенолъ, т. е. производитъ замѣщеніе амміакальнаго остатка воднымъ (ср. § 139), а съ предѣльными аминами получаются азотистокислые эфиры (ср. сноску § 252).

Іодистыя соединенія сполна-замѣщенныхъ предѣльныхъ одноатомныхъ аммоніевъ обладаютъ интересною способностью соеди-

няться еще съ 2-мя или 4-мя паями іода (Weltzien), образуя трех-іодистыя, или пяти-іодистыя соединенія, такъ называемые поли-іодиды R'_4NJ_3 и R'_4NJ_5, представляющіе кристаллическія тѣла чернофіолетоваго или черноземенаго цвѣта. Окраска эта уже намекаетъ на рыхлость присоединенія іода въ нихъ заключеннаго (ср. § 84).

Соли ароматическихъ аминовъ, и аминовъ еще болѣе непредѣльныхъ, вообще трудно растворимы въ водѣ и легко кристаллизуются.—Амины эти, какъ, напр., анилинъ, нафтиламинъ, имѣютъ еще характеристическую способность, при нѣкоторыхъ окисляющихъ вліяніяхъ (при дѣйствіи сулемы, хлорной извести, мышьяковой кислоты, четыреххлористаго олова и проч.) производить окрашенныя вещества, представляющія, повидимому, вообще, болѣе или менѣе сложные многоатомные амины.

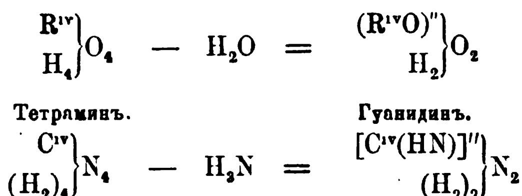
Соединенія сполна замѣщенныхъ аммоніевъ отличаются вообще нелетучестью: при нагрѣваніи, іодистый тетрэтиламмоній даетъ, напр., тріэтиламинъ и іодистый этилъ, а гидратъ этаго аммонія распадается на тріэтиламинъ, этиленъ и воду:



$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O\ .$$

Многоатомные амины. 255. Многоатомные амины, называемые вообще, смотря по количеству амміакальнаго азота, діаминами, тріаминами, тетраминами—кромѣ происхожденія выше описанными общими способами—образуются еще двойными разложеніями нѣкоторыхъ кислородъ содержащихъ веществъ съ амміакомъ. Такъ могутъ, напр., получаться различные діамины изъ альдегидовъ и т. п. (см §§ 211, 219, 221, 222). Одинъ изъ простѣйшихъ тріаминовъ гуанидинъ CH_5N_3 (быть можетъ $= C^{IV}\left\{\begin{matrix}(H_2N)_2{}'\\(HN)''\end{matrix}\right)$, приготовленный сперва окисленіемъ гуанина (Strecker) (ср. § 260), можетъ быть полученъ чистой реакціей при нагрѣваніи хлорпикрина $CCl_3(NO_2)$ или четырехъ-этилированнаго производнаго $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$ съ амміакомъ въ запаянной трубкѣ (A. W. Hofmann). Не невѣроятно, что, измѣняя условія реакціи, можно получить этимъ путемъ и тетраминъ $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(H_2)_4\end{matrix}\right\}N_4$ (ср. § 260), къ которому

гуанидинъ относится подобно тому, какъ неполный ангидридъ съ цѣльной частицей къ своему четырехатомному гидрату:



Различные многоатомные амины получаются далѣе при различныхъ превращеніяхъ другихъ тѣлъ — реакціями весьма разнообразными. — Мэтилураминъ $C_2H_7N_3$, представляющій, вѣроятно, мэтил-гуанидинъ $CH_4(CH_3)N_3$, происходитъ (Dessaignes) при слабомъ окисленіи креатина (см. § 261); меланилинъ $C_{13}H_{13}N_3$ и менафтиламинъ образуются дѣйствіемъ газообразнаго хлорціана на анилинъ и нафтиламинъ (ср. § 275); ціанэтинъ $C_9H_{15}N_3$ (быть можетъ $= (C_3H_5)'''_3N_3$) происходитъ (Frankland и Kolbe) при дѣйствіи калія на ціанистый этилъ, а ціанфенинъ $(C_7H_5)_3N_3$— при дѣйствіи хлористаго бензоила на ціанокислый калій (Cloez). Окисленіемъ анилина, смѣшаннаго съ толуидиномъ $(C_7H_7)'H_2N$, получается розанилинъ $C_{20}H_{19}N_3$ (быть можетъ $= \left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)''_2 \\ H_3\end{matrix}\right\}N_3$ (A. W. Hofmann) или $= (C_2H)'''[H(C_6H_5)N]'_3$, Wanklyn). Образованіе розанилина имѣетъ, вѣроятно, мѣсто въ силу реакціи:

$$(C_6H_5)H_2N + 2[(C_7H_7)H_2N] + 3O = C_{20}H_{19}N_3 + 3H_2O$$

(A. W. Hofmann).

Далѣе, возстановленіемъ тринитрофенола происходитъ (Lautemann) производное пикротріамина $(C_6H_3)'''(H_2N)_3$ (см. § 161), а возстановленіемъ тринитронафталина и тетранитронафталина образуются (Lautemann и d'Aguiar) подобныя же щелочныя производныя съ тремя и четырьмя паями амміакальнаго азота въ составѣ и проч. и проч.

Діамины общей формулы $R'''\left\{\begin{matrix}HN \\ H_2N\end{matrix}\right.$, въ которой вмѣсто большаго или меньшаго количества паевъ водорода стоятъ одноатомные ароматическіе углеводородные радикалы, — могутъ быть получаемы при участіи радикаловъ одноатомныхъ кислотъ. Въ приведенной формулѣ R''' представляетъ углеводородный остатокъ

кислотнаго радикала и, слѣдовательно, три единицы сродства принадлежатъ здѣсь, по всей вѣроятности, одному паю угля (напр., $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C''' \end{matrix}\right.$ = остатокъ ацетила).

Эти діамины, напр., двуфенилированные, двунафтилированные и проч., происходятъ при взаимнодѣйствіи кислотныхъ хлорангидридовъ (или самой кислоты), треххлористаго фосфора и анилина или нафтиламина (A. W. Hofmann). Съ хлористымъ ацетиломъ и анилиномъ образуется $C_{14}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$.

Этилированіемъ можетъ быть замѣщенъ въ нихъ остальной пай водорода, а далѣе, понятно, возможенъ переходъ къ гидрату окиси сполна замѣщеннаго аммонія [1]).

При полученіи многоатомныхъ аминовъ общимъ способомъ, изъ алкогольныхъ галоидангидридовъ, ходъ образованія ихъ выясняется гораздо лучше, если для реакціи берется не амміакъ, а одноатомные амины значительнаго замѣщенія. Въ самомъ дѣлѣ, ясно, что чѣмъ замѣщеннѣе аминъ, реагирующій на многоатомный галоидангидридъ, тѣмъ менѣе можетъ произойти разнообразныхъ (по степени замѣщенія) многоатомныхъ аминовъ, заключающихъ остатокъ этаго галоидангидрида.

---

[1]) Простѣйшій изъ такихъ діаминовъ имѣлъ бы формулу $CH_4N_2 = \left.\begin{matrix} H_2 \\ (CH)''' \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ N \end{matrix}$. Въ самомъ дѣлѣ извѣстно соединеніе, хлористоводородная соль котораго представляетъ составъ амина такого эмпирическаго состава и образуется при дѣйствіи алкоголя на солянокислое соединеніе синильной кислоты (Gautier):

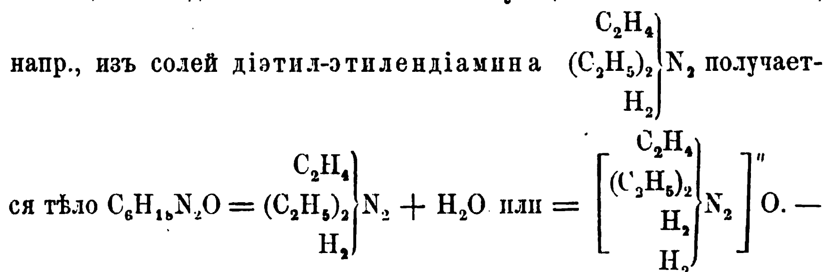
$$2CNH_2Cl + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = CH_5N_2Cl + C_2H_5Cl + \left.\begin{matrix} CHO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O.$$

Самъ аминъ не постояненъ и не можетъ быть выдѣленъ безъ измѣненія изъ своей хлористоводородной соли. По всей вѣроятности, однако, ему не принадлежитъ строеніе, выраженное выше приведенной формулой, и еще менѣе вѣроятна для него формула строенія $(CN)'H_4N$, такъ какъ эта формула принадлежитъ соединенію болѣе постоянному—ціанистому аммонію. Въ этомъ аминѣ паи азота, быть можетъ, находятся въ непосредственной между собой связи (ср. сноску § 251). Съ этимъ аминомъ, какъ кажется, гомологиченъ и аналогиченъ ацедіаминъ, который точно также извѣстенъ только въ видѣ хлористоводородной соли $(C_2H_6N_2)HCl$, которая образуется при нагрѣваніи хлористоводороднаго ацетамида (Strecker).

Физическія свойства многоатомныхъ аминовъ столько же, или даже, болѣе разнообразны, чѣмъ физическія свойства аминовъ одноатомныхъ: здѣсь есть и жидкости (какъ, напр., этиленамины различнаго замѣщенія и ихъ этилированныя производныя), есть и твердыя кристаллическія вещества (какъ большинство ароматическихъ многоатомныхъ аминовъ). Замѣчательно, что нѣкоторымъ изъ солей этихъ послѣднихъ принадлежитъ особая яркая окраска, условливающая ихъ техническое приложеніе: розанилинъ обладаетъ краснымъ цвѣтомъ, трехфенилированный розанилинъ — голубымъ, трехэтилированный розанилинъ — фіолетовымъ цвѣтомъ и т. д.

Со стороны химическихъ свойствъ стоитъ замѣтить, что у нѣкоторыхъ многоатомныхъ аминовъ, степень кислотности (количество частицъ одноосновной кислоты, насыщаемое частицей амина) не отвѣчаетъ количеству содержащагося въ нихъ амміакальнаго азота, напр., гексамэтиленаминъ (ср. § 211) и гуанидинъ оба однокислотны, хотя первый содержитъ 4, а второй 3 пая азота (ср. сн. § 251). Другіе амины и въ особенности тѣ, въ которыхъ количество паевъ амміакальнаго азота превышаетъ атомность радикаловъ, связывающихъ амміакальные остатки въ частицѣ (см. § 251) — могутъ давать соли, какъ однокислотныя, такъ и многокислотныя. Напр., діэтилентріаминъ $\left.\begin{matrix}[C_2H_4(H_2N)]'\\ [C_2H_4(H_2N)]'\end{matrix}\right\}HN$ соединяется съ 1-й, 2-мя и 3-мя частицами HCl (A. W. Hofmann).

Интересно также то обстоятельство, что многоатомные амины иногда выдѣляются щелочами изъ своихъ производныхъ, въ видѣ соединенія съ водою (кристаллизаціонною), или, быть можетъ, въ видѣ безводныхъ окисей соотвѣтствующихъ аммоніевъ. Такъ,

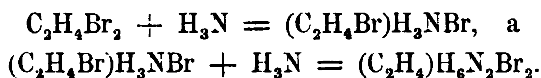


напр., изъ солей діэтил-этилендіамина $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ получается тѣло

$$C_6H_{18}N_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O \text{ или } = \left[\left.\begin{matrix}C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2\right]''O. —$$

Вещество это, способное кристаллизоваться, разлагается, при превращеніи въ паръ, на частицу амина и частицу воды: въ самомъ дѣлѣ, безводный баритъ, введенный въ паръ этого тѣла, поглощаетъ его ровно на половину (A. W. Hofmann).

Галоидныя производныя и нитропроизводныя аминовъ. 256. Прямымъ дѣйствіемъ хлора или брома, галоидныя производныя аминовъ были получаемы только въ рѣдкихъ случаяхъ. При умѣренномъ дѣйствіи галоида могутъ, однако, происходить одно-, дву- и трех-замѣщенныя производныя анилина (Kekulé). Большинство же галоидныхъ производныхъ происходитъ не при не посредственномъ дѣйствіи галоидовъ, а получается различными другими реакціями. Амины, содержащіе обромленный этилъ $(C_2H_4Br)'$ получаются (A. W. Hofmann), напр., въ одно время съ этиленаминами, въ силу дѣйствія бромистаго этилена $C_2H_4Br_2$ на одну частицу амміака. Образованіе ихъ составляетъ, такъ сказать, первую фазу реакціи, между тѣмъ, какъ второй фазой будетъ происхожденіе діаминовъ этиленныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, напр., бромистый бромэтиламмоній, образовавшись сначала и соединяясь потомъ съ частицей амміака, даетъ двубромистый этилендіаммоній:



$$C_2H_4Br_2 + H_3N = (C_2H_4Br)H_3NBr, \quad а$$
$$(C_2H_4Br)H_3NBr + H_3N = (C_2H_4)H_6N_2Br_2.$$

Если, вмѣсто амміака, берется третичный одноатомный аминъ, то реакція останавливается на фазѣ, выражаемой первымъ уравненіемъ, и двуатомнаго амина не образуется вовсе. Бромэтиламины, при дѣйствіи щелочи, теряя HBr изъ групы $(C_2H_4Br)'$, переходятъ въ непредѣльные виниламины. Такъ, напр., при дѣйствіи амміака на бромистый бромэтил-тріэтиламмоній $[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3]NBr$ происходитъ винилдіэтиламинъ $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N$. Изъ бромистаго бромэтилтріэтиламмонія обыкновенно выдѣляется, при двойныхъ разложеніяхъ, одинъ только пай брома, и получающіяся производныя сохраняютъ обромленный этилъ въ своемъ составѣ. При дѣйствіи окиси серебра и воды можетъ, однако же, элиминироваться и пай галоида изъ группы C_2H_4Br; онъ замѣщается въ такомъ случаѣ водянымъ остаткомъ и происходятъ гидратамины, — амины одноатомной группы $[(C_2H_4)''HO]'$ (окс-этила). Дѣйствіе галоидныхъ соединеній фосфора на эти послѣдніе, условливая замѣщеніе водяныхъ остатковъ галоидомъ, даетъ возможность опять получать различныя галоидныя производныя аминовъ.

Рядъ превращеній, совершенно соотвѣтствующихъ описаннымъ, имѣетъ мѣсто также, напр., при дѣйствіи іодистаго мэтилена на триметиламинъ, при чемъ могутъ быть получены амины

заключающіе группу $(CH_2J)'$. Заставляя, далѣе, дѣйствовать бромистый этиленъ или другіе многоатомные алкогольные галоидангидриды на діамины (напр., этилендіамины), можно получить также соотвѣтствующія реакціи и произвести болѣе сложныя формы галоидопроизводныхъ аминовъ.

Относительно свойствъ галоидопроизводныхъ аминовъ, стоитъ замѣтить, что, по мѣрѣ увеличенія количества галоида въ радикалѣ амина, щелочныя его свойства ослабѣваютъ; такъ, напр., трихлоранилинъ и триброманилинъ вовсе не способны соединяться съ кислотами, а щелочныя свойства однохлоранилина весьма слабы.

Нитрованные амины, а именно, ароматическіе происходятъ при неполной редукціи многонитрованныхъ производныхъ углеводородовъ, и, при дальнѣйшей редукціи, могутъ переходить въ многоатомные амины. Такимъ образомъ изъ двунитробензола можно получить нитранилинъ, а изъ этаго послѣдняго фенилендіаминъ. Точно также, отъ двунитранилина можно перейти къ нитрофенилендіамину. — Довольно интересно то обстоятельство, что параллельно изомеріи однонитрованныхъ производныхъ фенола, извѣстны и изомерные нитранилины, редукція которыхъ ведетъ къ изомернымъ между собою фенилендіаминамъ.

Реакція возстановленія группы NO_2 можетъ, кажется, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, оставаться недовершенною, такъ что получаются нитропроизводныя аминовъ, съ группою NO въ составѣ, вмѣсто NO_2. Такъ, напр., двунитронафталинъ, подъ извѣстными условіями, можетъ давать нитрозонафтиламинъ или нинафтиламинъ $[C_{10}H_6(NO)]H_2N$ (Wood и Hofmann).

Кромѣ того, нитропроизводныя аминовъ могутъ, повидимому, происходить и по общимъ способамъ: при дѣйствіи хлорангидрида тринитрофенола на амміакъ, получается такъ называемый пикрамидъ, который, по всей вѣроятности, есть ни что иное, какъ тринитранилинъ.

ВТОРАЯ ГРУППА.

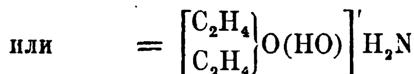
Гидратамины.

Гидратамины вообще. 257. Кромѣ только что упомянутаго образованія гидратаминовъ изъ галоидныхъ производныхъ, вещества эти происходятъ дѣйствіемъ окисей двуатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ на амміакъ, а также, повидимому, и дѣйствіемъ альдегидовъ (см. §§ 210 и 220). По наружному виду, эти реакціи представляются какъ бы прямыми соединеніями, но въ сущности, во время нихъ имѣетъ мѣсто образованіе водяныхъ остатковъ на счетъ кислорода окисла и водорода амміака. Въ присутствіи водяныхъ остатковъ въ щелочахъ, получаемыхъ, напр., съ окисью этилена — нельзя сомнѣваться; за него ручается тожество нѣкоторыхъ изъ этихъ щелочей съ гидратаминами, приготовленными изъ галоидныхъ производныхъ, — и возможность замѣстить HO галоидомъ, при дѣйствіи галоидныхъ соединеній фосфора. Кромѣ случаевъ соединенія частицы амміака съ 1-й, 2-мя и 3-мя частицами окиси этилена, извѣстны также реакціи, гдѣ участвуетъ бо̀льшее число частицъ окиси. Обстоятельство это удобно объясняется подвижностью кислорода окиси, связывающаго бо̀льшее или меньшее число двуатомныхъ радикаловъ; такое толкованіе указываетъ вмѣстѣ и на то, что здѣсь должны встрѣчаться многочисленные случаи метамеріи. Напримѣръ:

1.

$$2C_2H_4O + H_3N = [C_2H_4(HO)]'_2HN$$

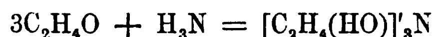
2.



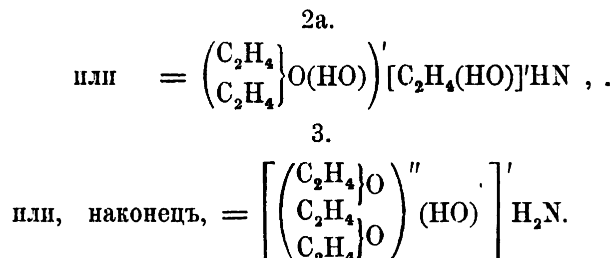
$$\text{или} \quad = \left[\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O(HO)\Big]' H_2N$$

и далѣе

1a.



$$3C_2H_4O + H_3N = [C_2H_4(HO)]'_3N$$



2a.

$$\text{или} \quad = \left(\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O(HO)\right)'[C_2H_4(HO)]'HN \;, .$$

3.

$$\text{или, наконецъ,} = \left[\left(\begin{matrix}C_2H_4\}O\\C_2H_4\\C_2H_4\}O\end{matrix}\right)''(HO)\right]'H_2N.$$

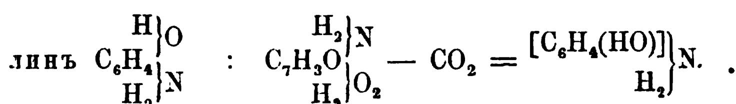
Такимъ образомъ, каждый гидратаминъ, даннаго эмпирическаго состава, заключающій нѣсколько — и даже неопредѣленно большое число радикаловъ R″, можетъ тѣмъ не менѣе быть аминомъ первичнымъ, а также вторичнымъ, и третичнымъ, содержащимъ радикалъ одного опредѣленнаго или различныхъ поли-алкоголей. Напр., изъ числа приведенныхъ формулъ, формула 1 представляла бы вторичный гидратаминъ этилен-гликола, формула 2 — первичный гидратаминъ двуэтиленнаго алкоголя, формула 1а — третичный этилен-гидратаминъ, формула 2а — вторичный смѣшанный гидратаминъ этилен-гликола и двуэтиленнаго алкоголя, а формула 3—первичный аминъ радикала триэтиленнаго алкоголя.

Само собою разумѣется, что, для алкогольныхъ радикаловъ бо̀льшей атомности, должны имѣть мѣсто подобныя же отношенія, имѣющія болѣе сложныя формы, но всегда подчиняющіяся тѣмъ же простымъ законамъ.

Изъ гидратаминовъ изслѣдованы лучше другихъ этиленные, легко получаемые смѣшиваніемъ окиси этилена съ водныиъ амміакомъ, при чемъ скоро обнаруживается сильная реакція (Wurtz). Гидратамины эти представляютъ сильно щелочныя, нелетучія, сиропообразныя жидкости и способны давать кристаллизующіяся соли.

Къ числу гидратаминовъ принадлежитъ тоже, конечно, такъ называемый глицераминъ $\left.\begin{matrix}H_2\}N\\C_3H_5\\H_2\}O_2\end{matrix}\right.$, полученный дѣйствіемъ амміака и воды на дибромгидринъ глицерина. Къ нимъ же относятся, безъ сомнѣнія, вещества, получаемыя двойнымъ разложеніемъ амміака съ тѣми альдегидными тѣлами, которыя заключаютъ водяной остатокъ. Таковъ будетъ, вѣроятно, такъ называемый гидросалициламидъ или сальгидрамидъ, образующійся изъ салициловаго альдегида (см. § 245). Наконецъ, гидратамины

могутъ, повидимому, получаться иногда и способами, соотвѣтствующими образованію аминовъ; напр., при сухой перегонкѣ амидосалициловой кислоты (представляющей салициловую кислоту, въ радикалѣ которой пай водорода замѣщенъ остаткомъ H_2N) происходитъ (Schmitt), потерею углекислоты, аминъ, содержащій кислородъ и представляющій, безъ сомнѣнія, окси-анилинъ



$$\left.\begin{matrix}H\\C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ \\N\end{matrix} \; : \; \left.\begin{matrix}H_2\\C_7H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O_2\end{matrix} - CO_2 = \left.\begin{matrix}[C_6H_4(HO)]\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

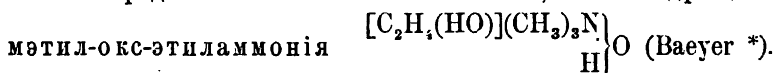
Алкалоиды. 258. Къ числу замѣщенныхъ производныхъ амміака относятся щелочныя вещества растительнаго царства, называемыя вообще алкалоидами, и которымъ растенія или отдѣльныя части растеній всего чаще обязаны своими ядовитыми или цѣлебными свойствами. Все, что извѣстно объ этихъ веществахъ достаточно подтверждаетъ полную приложимость къ нимъ законовъ, выведенныхъ изъ знакомства съ превращеніями различныхъ, искусственно приготовляемыхъ аминовъ. Не смотря, однако же, на многочисленныя изслѣдованія, которымъ подвергались многіе изъ алкалоидовъ, между ними нѣтъ тѣлъ, химическое строеніе которыхъ могло бы считаться вполнѣ разъясненнымъ. Причиною этого, съ одной стороны, можетъ считаться значительная сложность частицы большинства растительныхъ щелочей, съ другой—и преимущественно—недостатокъ знакомства съ такими реагентами и реакціями, которые дозволяли бы элиминировать азотъ, и замѣщая его одноатомными паями—выдѣлять всѣ группы, бывшія связанными азотомъ, не разрушая ни одну изъ нихъ, — не разрушая даже и тогда, когда бы онѣ были нецѣльныя, а состояли изъ другихъ группъ, соединенныхъ кислородомъ.

Въ алкалоидахъ, какъ и въ искусственныхъ аминахъ, кислотность—бо̀льшею частью, но не всегда, отвѣчаетъ количеству паевъ азота въ частицѣ. Нѣкоторые изъ алкалоидовъ (коніинъ—алкалоидъ цикуты, никотинъ—алкалоидъ табака и проч.) не содержатъ кислорода, и такіе безкислородные алкалоиды обыкновенно бываютъ летучи; значительное же большинство алкалоидовъ (алкалоиды опіума—морфинъ, кодеинъ, папаверинъ и проч., алкалоиды хины—хининъ, цинхонинъ и проч., алкалоиды стрихниновыхъ растеній — стрихнинъ, бруцинъ и проч. и проч.) имѣетъ кислородъ въ составѣ, и отличается нелетучестью, подобно гидратаминамъ. Нѣтъ, однако же, ни какой причины пред-

полагать, чтобы всѣ алкалоиды, содержащіе кислородъ, заключали его въ видѣ водяныхъ остатковъ. Не говоря уже о томъ, что нѣкоторыя изъ этихъ тѣлъ могутъ представлять окиси или гидраты замѣщенныхъ аммоніевъ, присутствіе кислорода въ тѣлахъ амміакальнаго типа мыслимо и въ самыхъ замѣщающихъ радикалахъ, гдѣ онъ можетъ находиться, какъ составная часть цѣльнаго радикала, или какъ элементъ, связывающій различныя части радикаловъ нецѣльныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, хотя амміакальныя производныя съ радикалами, заключающими кислородъ (амиды — см. выше), вообще и не обнаруживаютъ явственно щелочныхъ свойствъ, но есть и исключенія — особенно тамъ, гдѣ, кромѣ радикаловъ окси-углеводородныхъ, присутствуютъ и радикалы углеводородные, — гдѣ, слѣдовательно, тѣла становятся между настоящими аминами и настоящими амидами. — Такъ какъ въ причисленіи веществъ къ числу алкалоидовъ руководились и руководятся еще обыкновенно ихъ способностью насыщать кислоты — образовать соли, то понятно, что между такъ называемыми алкалоидами есть много смѣшанныхъ амино-амидныхъ веществъ.

Степень замѣщенности многихъ алкалоидовъ нынѣ извѣстна, благодаря способу этилированія, и результаты, сюда относящіеся, принадлежатъ, конечно, къ числу наиболѣе раціональныхъ, извѣстныхъ нынѣ данныхъ, касающихся растительныхъ щелочей.

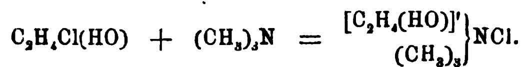
Иногда щелочи встрѣчаются и въ животныхъ организмахъ; таковъ холинъ, найденный въ желчи (Strecker), и, какъ кажется, тожественный (Dybkowsky) съ нейриномъ, который получается превращеніемъ особаго вещества, найденнаго въ мозгѣ (протагонъ, см. § 281, Liebreich). Строеніе нейрина твердо установлено; онъ принадлежитъ къ простѣйшимъ гидратаминнымъ производнымъ и представляетъ собою ничто иное, какъ гидратъ триметил-окс-этиламмонія



$$\left.\begin{matrix}[C_2H_4(HO)](CH_3)_3N \\ H\end{matrix}\right\}O \quad (\text{Baeyer } *).$$

---

*) Хлористый триметил-окс-этиламмоній (хлоргидратъ нейрина) получается легко дѣйствіемъ хлоргидрина этилен-гликола на триметил-аминъ (Wurtz):



$$C_2H_4Cl(HO) + (CH_3)_3N = \left.\begin{matrix}[C_2H_4(HO)]' \\ (CH_3)_3\end{matrix}\right\}NCl.$$

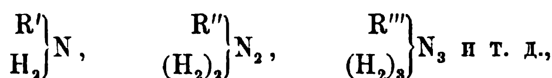
Этотъ способъ образованія, имѣющій мѣсто и для различныхъ другихъ гидратаминовъ (Wurtz), говоритъ въ пользу принятія присутствія гидроксильной группы въ частицѣ этихъ тѣлъ.

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

ТРЕТЬЯ ГРУППА.

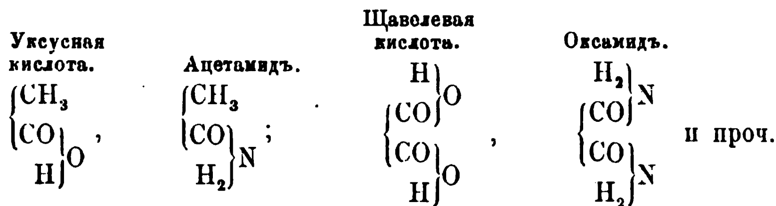
Амиды или амміакальныя производныя окси-углеводородныхъ радикаловъ.

Настоящіе первичные амиды. 259. Изъ числа амидовъ извѣстны, по преимуществу, первичные и, притомъ, содержащіе количество паевъ амміакальнаго остатка, отвѣчающее основности кислоты, которой радикалъ находится въ частицѣ амида. — Эти тѣла имѣютъ, слѣдовательно, такія формулы:



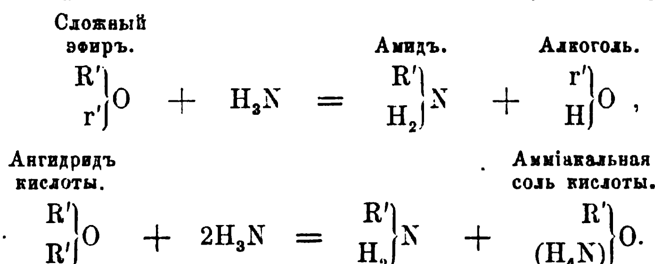
где R' содержитъ однажды группу CO, R'' заключаетъ дважды, а R'''—трижды ту же группу. Такъ какъ въ кислотахъ, обладающихъ такими радикалами и имѣющихъ, слѣдовательно, основность равную атомности, водяные остатки удерживаются въ частицѣ именно сродствомъ, принадлежащимъ окисленному углю (углю группъ CO), то понятно, что то же самое сродство будетъ, въ упомянутыхъ амидахъ, удерживать амміакальные остатки.

Такіе амиды могутъ считаться настоящими (нормальными) амидами, и разсматриваться, по отношенію къ кислотамъ, какъ продукты замѣщенія водяныхъ остатковъ одноатомными остатками амміакальными; напримѣръ:



Настоящіе амиды могутъ получаться двойными разложеніями хлорангидридовъ (кислотныхъ) съ амміакомъ, подобно тому, какъ получаются амины (ср. § 226). Кромѣ того, они легко могутъ

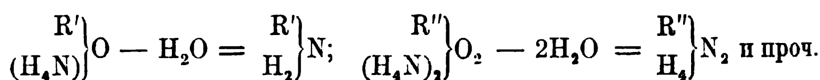
образоваться и двойнымъ разложеніемъ амміака съ сложными эфирами или съ кислотными ангидридами. Если R′ радикалъ кислоты, то общія реакціи, имѣющія мѣсто въ этихъ случаяхъ, будутъ:



$$\left.\begin{matrix}R'\\r'\end{matrix}\right\}O + H_3N = \left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}r'\\H\end{matrix}\right\}O,$$

$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O + 2H_3N = \left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}R'\\(H_4N)\end{matrix}\right\}O.$$

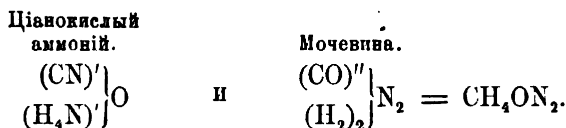
Реакція, выраженная первымъ уравненіемъ, особенно удобна въ практикѣ, и происходитъ вообще, хотя медленно, уже при обыкновенной температурѣ; быстрѣе совершается она при нагрѣваніи. Далѣе, амиды вообще могутъ быть получаемы нагрѣваніемъ сухихъ амміакальныхъ **среднихъ** солей, причемъ выдѣляется вода:



$$\left.\begin{matrix}R'\\(H_4N)\end{matrix}\right\}O - H_2O = \left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N;\quad \left.\begin{matrix}R''\\(H_4N)_2\end{matrix}\right\}O_2 - 2H_2O = \left.\begin{matrix}R''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 \text{ и проч.}$$

Этимъ способомъ приготовляется также и простѣйшій членъ ряда, **формамидъ** (A. W. Hofmann).

Совершенно особый случай образованія своеобразнаго амида, вслѣдствіе измѣненія химическаго строенія частицы, представляетъ происхожденіе **карбамида** (**мочевины**, Urea) изъ его изомера ціанокислаго аммонія:



$$\left.\begin{matrix}(CN)'\\(H_4N)'\end{matrix}\right\}O \quad\text{и}\quad \left.\begin{matrix}(CO)''\\(H_2)_2\end{matrix}\right\}N_2 = CH_4ON_2.$$

Если происходитъ двойное разложеніе, долженствующее дать амміакальную соль ціановой кислоты, (напр., взаимодѣйствіе ціанокислаго калія съ сѣрнокислымъ аммоніемъ), то соль эта дѣйствительно образуется, но растворъ, только въ первое время послѣ приготовленія, обнаруживаетъ ея присутствіе. Способность такого раствора — давать двойными разложеніями другія ціанокислыя соли, издавать запахъ ціановой кислоты отъ прилитія сильныхъ кислотъ — скоро утрачивается, и при выпариваніи получается мочевина (ср. § 3), тожественная съ происходящей дѣйствіемъ фосгена или углекислыхъ эфировъ на амміакъ (Natanson) и съ находящейся въ мочѣ.

Большинство амидовъ — предѣльныхъ и непредѣльныхъ одноатомныхъ и многоатомныхъ — представляетъ твердыя кристаллическія вещества, обыкновенно растворимыя болѣе или менѣе въ водѣ. Исключеніе составляетъ формамидъ, имѣющій видъ жидкости, кипящей нѣсколько выше 190°, но подвергающейся при этомъ отчасти разложенію (A. W. Hofmann, Lorin). Нѣкоторые изъ твердыхъ амидовъ съ незначительнымъ вѣсомъ частицы тоже способны перегоняться; такъ, напр., ацетамидъ, плавящійся при 78°, кипитъ при 222°,—бензамидъ, плавящійся при 115°, улетучивается, не разлагаясь, при высокой температурѣ; оксамидъ способенъ частью возгоняться и проч.

Нѣкоторые изъ амидовъ обнаруживаютъ слабо щелочной характеръ и, подобно аминамъ, могутъ соединяться съ кислотами, напр., съ HCl, образуя тѣла типа аммонійныхъ солей. Количество кислоты, присоединяющейся къ амиду, можетъ и не соотвѣтствовать количеству амміакальнаго азота. Такъ, напр., мочевина, способная давать съ сильными кислотами (хлороводородной, азотной, щавелевой) опредѣленныя соляныя соединенія, требуетъ для насыщенія только одну частицу одноосновной кислоты [1]). Съ другой стороны, водородъ амидовъ обыкновенно довольно легко можетъ замѣщаться металлами (въ ацетамидѣ, напр., ртутью, серебромъ) при дѣйствіи металлическихъ окисловъ. Съ

---

[1]) Отношеніе это намекаетъ, можетъ быть, на то, что паи азота въ мочевинѣ расположены не симметрично, и что она, какъ думаютъ нѣкоторые химики, не представляетъ настоящаго карбамида. Въ самомъ дѣлѣ, эмпирической формулѣ CH_4N_2O, въ которой паи азота связаны чрезъ посредство пая углерода, можетъ отвѣчать не только строеніе $\left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, но также—строеніе $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \lbrack C(HO)\rbrack'''\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix}$. Если же принять въ частицѣ мочевины непосредственную взаимную связь азотныхъ паевъ, то можно приписать ей еще и строеніе $\left.\begin{matrix}CO\\(H_2N)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$ *)

---

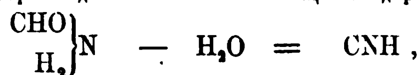
*) Вещество CH_4N_2O, изомерное съ мочевиной и происходящее чрезъ соединеніе гидроксиламина $H_3NO = \left.\begin{matrix}HO\\H_2\end{matrix}\right\}N$ съ синильною кислотою, по своимъ свойствамъ, представляетъ не соль (ціанистоводородный гидроксиламинъ), а основаніе (W. Lossen). Это вещество, быть можетъ, и есть то видоизмѣненіе формулы CH_4N_2O, въ которомъ существуетъ водяной остатокъ.

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

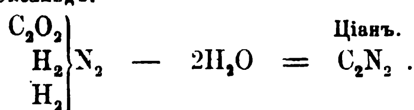
металлическими солями амиды тоже нерѣдко способны соединяться, производя такимъ образомъ соли аммонійнаго типа, заключающія металлъ вмѣсто части водорода.

Съ водою при нагрѣваніи — а особенно при содѣйствіи щелочей — амиды претерпѣваютъ превращеніе прямо противоположное ихъ происхожденію изъ амміакальныхъ солей: принимая воду, они переходятъ въ эти соли, которыя, разумѣется — если присутствуетъ сильное основаніе — выдѣляютъ амміакъ, производя соль металла, находившагося въ этомъ основаніи. — Наоборотъ, при дѣйствіи веществъ отнимающихъ воду (напр., фосфорнаго ангидрида) — а иногда и просто, при нагрѣваніи въ сухомъ видѣ — амиды теряютъ воду, которая происходитъ на счетъ кислорода группъ CO, находящихся въ радикалѣ кислоты. Результатомъ такого превращенія бываютъ такъ называемые **нитрилы** кислотъ (см § 267), представляющіе ничто иное какъ особыя ціанистыя соединенія тѣхъ углеводородныхъ группъ, съ которыми, въ кислотѣ, соединена была группа $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$. Такимъ образомъ, нитриломъ уксуснымъ (**ацетонитриломъ**) будетъ ціанистый мэтилъ, нитрилъ пропіоновый (**пропіонитрилъ**) — представитъ ціанистый этилъ и т. д. Точно также нитриломъ муравейнымъ (**формонитриломъ**) является ціановодородъ (синильная кислота) CNH, а нитриломъ щавелевымъ—ціанъ $\begin{cases}CN\\CN\end{cases}$:

Формамидъ. **Ціановодородъ.**

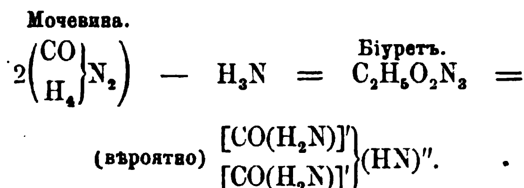


Оксамидъ. **Ціанъ.**



Нѣкоторые многоатомные амиды могутъ, при нагрѣваніи, выдѣлять амміакъ. Подобно выдѣленію воды, при образованіи ангидридовъ, частица выдѣляющагося амміака можетъ произойти на счетъ одной или болѣе частицъ амида. Въ послѣднемъ случаѣ, остатки амидныхъ частицъ остаются связанными. Напримѣръ:

Янтарный амидъ (сукцинамидъ). **Сукцинимидъ.**



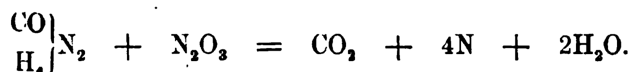
Мочевина. **Біуретъ.**

$$2\left(\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\Big\}N_2\right) - H_3N = C_2H_5O_2N_3 =$$

$$(\text{вѣроятно})\ \begin{matrix}[CO(H_2N)]'\\ [CO(H_2N)]'\end{matrix}\Big\}(HN)''.$$

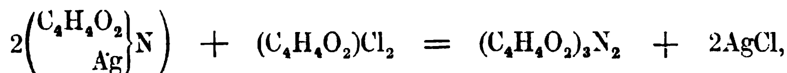
Такія превращенія совершенно аналогичны образованію различныхъ болѣе или менѣе полныхъ ангидридовъ выдѣленіемъ воды (ср. также § 251).

Азотистая кислота, вообще, превращаетъ амиды въ кислоты, т. е. замѣщаетъ амміакальные остатки водяными. Особенно характеристично ея дѣйствіе на мочевину, дающее начало водѣ и газамъ:



$$\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\Big\}N_2 + N_2O_3 = CO_2 + 4N + 2H_2O.$$

Амиды высшаго замѣщенія. Мочевыя производныя. 260. Теоретическая возможность существованія амидовъ вторичныхъ и третичныхъ, содержащихъ одинъ и тотъ же радикалъ болѣе одного раза, и амидовъ смѣшанныхъ, заключающихъ различные кислотные радикалы — ясна сама собою. Фактовъ, относящихся сюда, извѣстно, однако, весьма мало, и всѣ эти факты согласуются съ теоріей. Извѣстны, напр.: діацетамидъ $\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\H\end{matrix}\Big\}N$, образующійся двойнымъ разложеніемъ хлористаго ацетила съ ацетамидомъ и прямымъ соединеніемъ уксусной кислоты съ ацетонитриломъ: $\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}O + C_2H_3N = \begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\H\end{matrix}\Big\}N\right)$,—трисукцинамидъ $(C_4H_4O_2)''_3N_2$, приготовленный (Gerhardt и Chiozza) дѣйствіемъ хлористаго сукцинила на серебряное производное сукцинимида (ср. § 268):



$$2\left(\begin{matrix}C_4H_4O_2\\Ag\end{matrix}\Big\}N\right) + (C_4H_4O_2)Cl_2 = (C_4H_4O_2)_3N_2 + 2AgCl,$$

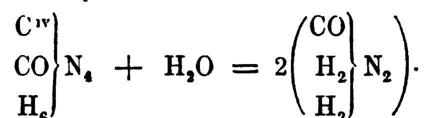
—извѣстны также различныя производныя мочевины, получаемыя дѣйствіемъ на нее галоидангидридовъ кислотныхъ (Зининъ, Moldenhauer); напр., — ацетило-мочевина, бутирило-мочевина, валерило-мочевина, отвѣчающія вообще формулѣ $\begin{matrix}CO\\HR'\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2$, гдѣ R' представляетъ радикалъ кислоты.

Къ числу замѣщенныхъ мочевинъ принадлежитъ, далѣе, многочисленная группа тѣлъ, извѣстныхъ вообще подъ названіемъ мочевыхъ производныхъ. Вещества эти, благодаря продолжительнымъ недоумѣніямъ относительно ихъ дѣйствительной натуры, получили бо̀льшею частью эмпирическія названія; многія изъ нихъ, даже такія, въ частицѣ которыхъ едва ли и содержатся кислотные водяные остатки, были названы кислотами, вслѣдствіе присущей имъ, какъ и многимъ другимъ, кислородъ содержащимъ, амміакальнымъ производнымъ, способности обмѣнивать водородъ на металлы (при дѣйствіи гидратовъ металлическихъ окисей). Исходной точкой для нихъ служитъ мочевая кислота (Harnsäure, Ac. uricum) $C_5H_4N_4O_3$, открытая еще Scheele. Тѣло это играетъ важную физіологическую роль, какъ одинъ изъ главныхъ эдуктовъ животнаго организма, и находится, въ свободномъ состояніи или въ видѣ солей, въ мочѣ млекопитающихъ, въ изверженіяхъ птицъ, гадовъ, насѣкомыхъ,—представляетъ иногда также болѣзненныя отложенія въ тѣлѣ человѣка, (подагрическія — въ суставахъ,—нѣкоторые мочевые камни и проч.). Несмотря на многочисленныя изслѣдованія разнообразныхъ продуктовъ превращеній мочевой кислоты (Liebig и Wöhler, Schlieper и др.), только въ недавнее время уяснены Baeyer'омъ химическія отношенія веществъ, сюда принадлежащихъ. Хотя и теперь химическое строеніе многихъ изъ нихъ остается не вполнѣ опредѣленнымъ, но простота ихъ взаимныхъ отношеній и законы превращеній одного тѣла въ другое выяснились уже достаточно [1]). Одни изъ мочевыхъ производныхъ (біуреиды), какъ и сама мочевая кислота, содержатъ 4 пая азота, и могутъ вообще разсматриваться какъ продукты замѣщенія водорода радикаломъ CO и нѣкоторыми другими кислотными радикалами, въ еще не открытомъ аминѣ $C^{iv}(H_2N)_4 = CH_8N_4$; другія мочевыя производныя (уреиды) содержатъ только два пая азота и представляютъ мочевину, гдѣ часть водорода также замѣщена кислотнымъ радикаломъ. Біуреиды, при содѣйствіи воды или нѣкоторыхъ другихъ веществъ, вообще могутъ разлагаться на мочевину и на соотвѣтствующій уреидъ, содержащій тѣ же радикалы, которые были въ біуреидѣ.

---

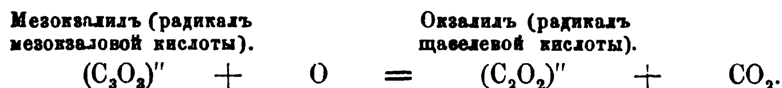
[1]) Это обстоятельство дозволяетъ нынѣ поставить мочевыя производныя не въ особой группѣ, а на мѣстѣ болѣе раціональномъ—между амидами высшаго замѣщенія. Нѣкоторыя изъ нихъ, правда, могли бы быть отнесены къ гидратамидамъ, но это нарушило бы цѣльность группы и разрознило бы тѣла, близко связанныя происхожденіемъ.

Если не обращать вниманія на натуру этихъ радикаловъ и ихъ присутствіе въ частицѣ и, для простоты, замѣнить ихъ водородомъ, то превращеніе это можетъ быть выражено слѣдующей схемой:



$$\left.\begin{matrix} C^{iv} \\ CO \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_4 + H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\right).$$

Иногда, вмѣстѣ съ распаденіемъ біуреида на мочевину и уреидъ, происходитъ и измѣненіе самыхъ замѣщающихъ радикаловъ. Наоборотъ, изъ двухъ частицъ уреида, повидимому, можетъ иногда образоваться частица біуреида. Радикалы, присутствующіе въ уреидахъ и въ біуреидахъ, вообще распадаются на двѣ категоріи: одни изъ нихъ принадлежатъ кислотамъ съ тремя паями угля, другіе—кислотамъ съ двумя паями угля въ составѣ. Радикалы первой категоріи, подъ извѣстными вліяніями, преимущественно окисляющими, могутъ переходить (въ нѣдрахъ самой частицы, ихъ заключающей) въ радикалы второй категоріи, при чемъ выдѣляется пай угля, обыкновенно въ видѣ CO_2; напримѣръ:



Мезоксалилъ (радикалъ мезоксаловой кислоты). | Оксалилъ (радикалъ щавелевой кислоты).

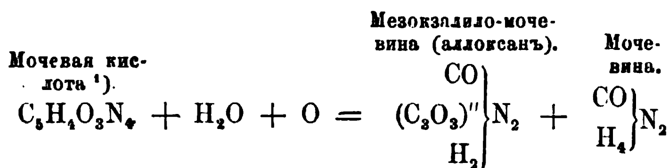
$$(C_3O_3)'' + O = (C_2O_2)'' + CO_2.$$

Далѣе, тѣ же радикалы, и тоже не выходя изъ состава частицы (ср. § 248), могутъ обыкновенно подвергаться возстановленію или окисленію. Возстановленіемъ изъ опредѣленнаго біуреида или уреида можетъ, такимъ образомъ, происходить біуреидъ или уреидъ съ тѣмъ же количествомъ угля, но содержащій болѣе водорода или заключающій менѣе кислорода, или, наконецъ, претерпѣвшій оба эти измѣненія вмѣстѣ. Окисленіе производитъ обратные переходы. Подобнымъ же образомъ радикалы могутъ подвергаться и другимъ превращеніямъ, напр.,—замѣщенію части водорода галоидомъ, водянымъ остаткомъ, амміакальнымъ остаткомъ или группою NO_2. Тѣ же радикалы, будучи вообще двуатомны, вѣроятно, условливаютъ способность многихъ уреидовъ присоединять воду, производя вещества съ кислыми свойствами. Это послѣднее превращеніе можетъ вообще разсматриваться какъ $R'' + H_2O = [R''(HO)]' + H$; двѣ единицы сродства, насыщавшіяся въ уреидѣ двуатомнымъ радикаломъ, послѣ этаго превращенія, могутъ оставаться насыщенными одноатомной группой

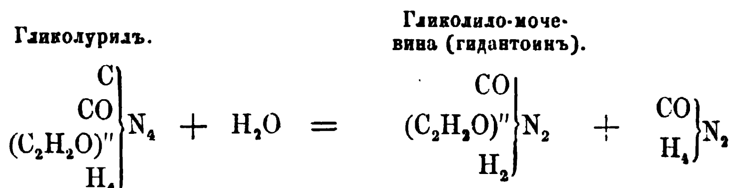
$[R''(HO)]'$ и паемъ H. Наконецъ, уреиды иногда могутъ, при пособіи элементовъ воды, распадаться на мочевину и кислоту, которой радикалъ замѣщалъ водородъ мочевины. Распаденіе это отвѣчаетъ превращенію амидовъ въ амміакъ и кислоту, т. е. въ амміакальную соль.

Къ описаннымъ, довольно простымъ отношеніямъ сводятся почти всѣ превращенія мочевыхъ производныхъ. — Примѣрами различныхъ родовъ превращеній, свойственныхъ мочевымъ производнымъ, могутъ служить слѣдующіе (выраженные или эмпирическими, или неполными раціональными формулами) случаи:

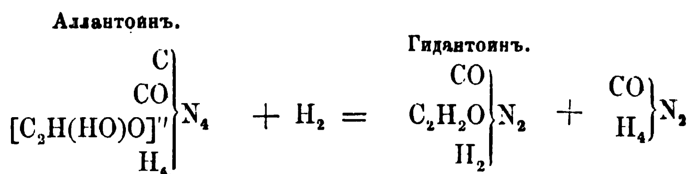
1. Распаденіе біуреида на уреидъ и мочевину, съ измѣненіемъ или безъ измѣненія замѣщающихъ радикаловъ:



(при дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты, или соляной кислоты съ бертоллетовой солью на холоду).



(при кипяченіи раствора гликолурила съ кислотами).

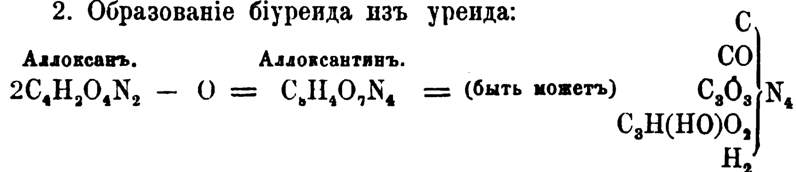


(при дѣйствіи іодоводорода).

---

[1]) Мочевая кислота представляетъ біуреидъ, гдѣ H_3 замѣщены, быть можетъ, радикаломъ $(C_3HO_2)'''$ тартроновой кислоты: $C_5H_4O_3N_4 = \left.\begin{matrix}C\\CO\\C_3HO_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_4$.

2. Образованіе біуреида изъ уреида:

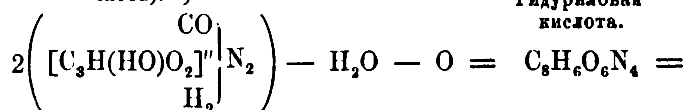


Аллоксанъ. **Аллоксантинъ.**

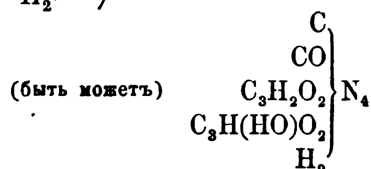
$$2C_4H_2O_4N_2 - O = C_8H_4O_7N_4 = \text{(быть можетъ)} \left.\begin{matrix} C \\ CO \\ C_3O_3 \\ C_3H(HO)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_4$$

(при дѣйствіи сѣроводорода на растворъ аллоксана на холоду, при чемъ отдѣляется сѣра, или при дѣйствіи цинка съ кислотой).

Гидро-тартронило-мочевина (діалуровая кислота). [1] **Гидуриловая кислота.**



$$2\left(\left.\begin{matrix} CO \\ [C_3H(HO)O_2]'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \right) - H_2O - O = C_8H_6O_6N_4 =$$

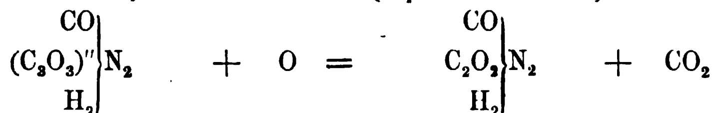


$$\text{(быть можетъ)} \left.\begin{matrix} C \\ CO \\ C_3H_2O_2 \\ C_3H(HO)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_4$$

(при нагрѣваніи діалуровой кислоты съ глицериномъ).

3. Переходъ отъ тѣлъ мезоксаловой группы (содержащихъ кислотные радикалы съ 3 паями углерода) къ тѣламъ щавелевой группы (заключающимъ радикалы кислотъ съ двумя паями углерода въ составѣ):

Аллоксанъ (мезоксалило-мочевина). **Оксалило-мочевина (парабановая кислота).**



$$\left.\begin{matrix} CO \\ (C_3O_3)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + O = \left.\begin{matrix} CO \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + CO_2$$

(при слабомъ нагрѣваніи аллоксана съ азотной кислотой).

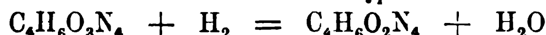
Мочевая кислота. **Аллантоинъ.**

$$C_5H_4O_3N_4 + H_2O + O = C_4H_6O_3N_4 + CO_2$$

(при кипяченіи мочевой кислоты съ водою и перекисью свинца).

4. Превращеніе одного кислотнаго радикала въ другой, возстановленіемъ, внутри самой частицы соединенія:

Аллантоинъ. **Гликолурилъ.**



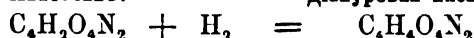
$$C_4H_6O_3N_4 + H_2 = C_4H_6O_2N_4 + H_2O$$

(при дѣйствіи амальгамы натрія на аллантоинъ, при чемъ $(HO)'$ оксигликолила $[C_2H(HO)O]''$, находящагося въ аллантоинѣ, замѣщается H, и образуется гликолилъ $[C_2H_2O]''$).

---

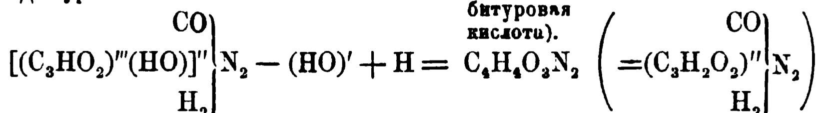
[1] Гидротартронилъ или оксималонилъ $(C_3H_2O_3)'' =$ тартронилу $(C_3HO_2)''' + (HO)'$ или $=$ малонилу $(C_3H_2O_2)'' - H + (HO)'$ (ср. §§ 186 и 191).

Аллоксанъ. Діалуровая кислота.



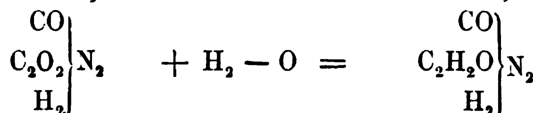
(при нагрѣваніи раствора аллоксана съ возстановляющими веществами, при чемъ мезоксалилъ $(C_3O_3)''$ превращается въ гидро-тартронилъ (оксималонилъ) $(C_3H_2O_3)''$; (ср. въ § 191 превращеніе мезоксаловой кислоты въ тартроновую).

Діалуровая кислота. Малонило-мочевина (барбитуровая кислота).



(это превращеніе происходитъ не прямымъ возстановленіемъ, а замѣщеніемъ Br водородомъ въ двубромобарбитуровой кислотѣ, получаемой, напр., распаденіемъ гидуриловой кислоты подъ вліяніемъ брома).

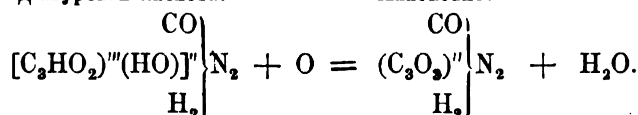
Парабановая кислота (оксалило-мочевина). Гидантоинъ (гликолило-мочевина).



(реакція эта еще не произведена, но, безъ сомнѣнія, возможна также, какъ превращеніе щавелевой кислоты въ гликоловую).

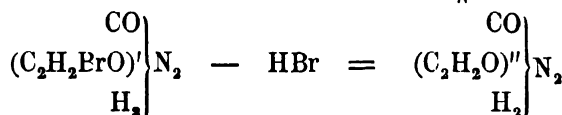
5. Обратное предыдущему превращеніе радикаловъ окисленіемъ:

Діалуровая кислота. Аллоксанъ.



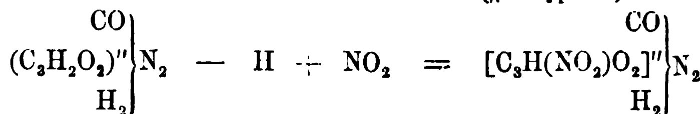
6. Измѣненіе радикаловъ замѣщеніемъ и т. п.:

Бромацетило-мочевина. Гидантоинъ.



(превращеніе это совершается, при дѣйствіи амміака, на бромацетило-мочевину, приготовленную изъ оброменнаго бромацетила и мочевины).

Барбитуровая кислота. Нитро-барбитуровая (дилитуровая) кислота.



(происходитъ прямымъ нитрованіемъ барбитуровой кислоты).

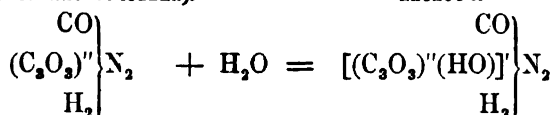
Дилитуровая кислота. — **Амидобарбитуровая кислота (урамилъ).**

$$C_4H_3(NO_2)O_3N_2 - O_2 + H_2 = C_4H_3(H_2N)O_3N_2$$

(происходитъ возстановленіемъ дилитуровой кислоты).

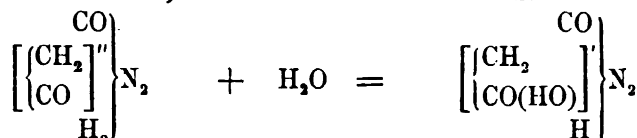
7. Образованіе тѣлъ съ кислотнымъ водянымъ остаткомъ чрезъ присоединеніе воды:

Аллоксанъ (мезоксалило-мочевина). — **Аллоксановая кислота.**



$$\left.\begin{matrix}CO\\(C_3O_3)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}CO\\[(C_3O_3)''(HO)]'\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$$

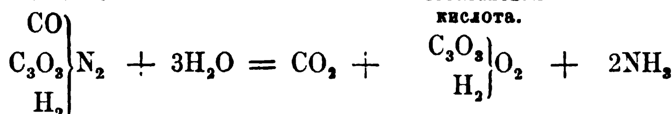
Гидантоинъ (гликолило-мочевина). — **Гидантоиновая кислота.**



$$\left.\begin{matrix}CO\\\left[\begin{Bmatrix}CH_2\\CO\end{Bmatrix}\right]''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}CO\\\left[\begin{Bmatrix}CH_2\\CO(HO)\end{Bmatrix}\right]'\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

8. Распаденіе на амміакъ и на кислоту, которой радикалы заключались въ частицѣ:

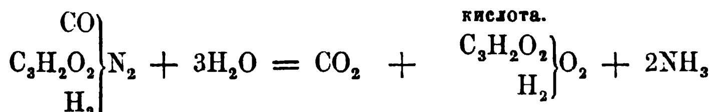
Аллоксанъ. — **Мезоксаловая кислота.**



$$\left.\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 3H_2O = CO_2 + \left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2NH_3$$

(происходитъ при нагрѣваніи съ водою аллоксано-кислаго барія).

Барбитуровая кислота. — **Малоновая кислота.**



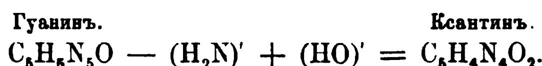
$$\left.\begin{matrix}CO\\C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 3H_2O = CO_2 + \left.\begin{matrix}C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2NH_3$$

(при кипяченіи барбитуровой кислоты съ избыткомъ ѣдкаго кали).

Въ близкомъ отношеніи къ мочевымъ производнымъ находятся еще нѣкоторыя вещества, частью встрѣчающіяся въ природѣ, частью приготовленныя искусственно. Сюда принадлежатъ: гипоксантинъ или саркинъ, ксантинъ и гуанинъ, представляющіе твердыя трудно-растворимыя тѣла. Первыя два изъ нихъ, найденныя въ различныхъ частяхъ организма высшихъ животныхъ, отличаются отъ мочевой кислоты и другъ отъ друга только количествомъ кислорода:

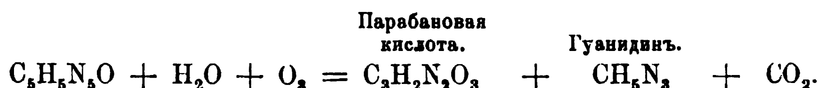
Саркинъ. $C_5H_4N_4O$, **Ксантинъ.** $C_5H_4N_4O_2$, **Мочевая кислота.** $C_5H_4N_4O_3$.

Онп, быть можетъ, представляютъ біуреиды, заключающіе кислотные радикалы, менѣе богатые кислородомъ, чѣмъ радикалъ мочевой кислоты. — Гуанинъ добывается изъ гуано и представляетъ продуктъ замѣщенія пая водорода въ саркинѣ или гидроксила въ ксантинѣ амміакальнымъ остаткомъ: этому взгляду отвѣчаетъ его содержаніе къ азотистой кислотѣ, при дѣйствіи которой онъ даетъ ксантинъ (Strecker):



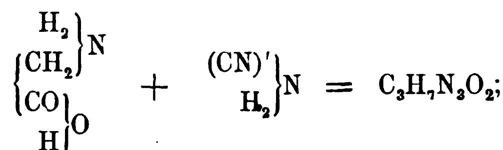
$$\underset{\text{Гуанинъ.}}{C_5H_5N_5O} - (H_2N)' + (HO)' = \underset{\text{Ксантинъ.}}{C_5H_4N_4O_2}.$$

Съ другой стороны, превращеніе гуанина, при окисленіи, въ парабановую кислоту и гуанидинъ (ср. § 255) указываетъ на его родство съ мочевыми производными:



$$C_5H_5N_5O + H_2O + O_3 = \underset{\text{Парабановая кислота.}}{C_3H_2N_2O_3} + \underset{\text{Гуанидинъ.}}{CH_5N_3} + CO_2.$$

Два тѣла, полученныя искусственно (Strecker) и близкія къ біуреидамъ, но содержащія три пая азота, суть гликоціаминъ и гликоціамидинъ. Первый образуется соединеніемъ гликоколла (ср. § 264) съ ціанамидомъ:

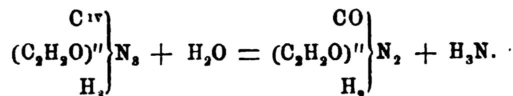


$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ \\ O \end{matrix} + \left.\begin{matrix} (CN)' \\ H_2 \end{matrix}\right\}N = C_3H_7N_3O_2;$$

второй происходитъ изъ перваго потерею воды, при дѣйствіи сухаго хлороводорода. Превращеніе это представляетъ реакцію, обратную переходу аллоксана въ аллоксановую кислоту. Гликоціаминъ и гликоціамидинъ могутъ быть разсматриваемы какъ продукты замѣщенія водорода въ гуанидинѣ остатками гликоловой кислоты. Тогда отношенія ихъ выразятся слѣдующимъ образомъ [1]):

---

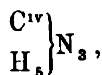
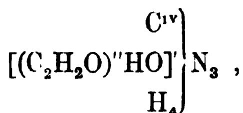
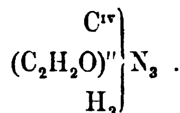
[1]) Не невѣроятно, что гликоціамидинъ, при извѣстныхъ условіяхъ, можетъ быть переведенъ въ (гидантоинъ) гликолило-мочевину (Neubauer):



$$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ (C_2H_2O)'' \\ H_3 \end{matrix}\right\}N_3 + H_2O = \left.\begin{matrix} CO \\ (C_2H_2O)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2 + H_3N.$$

Такъ какъ гидантоинъ принадлежитъ къ мочевымъ производнымъ, то такое превращеніе еще разъ подтвердило бы близость разсматриваемыхъ тѣлъ къ этимъ послѣднимъ. Такая близость является также вполнѣ естественной,

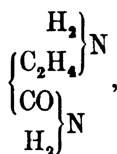
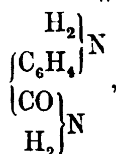
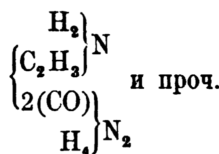
Гуанидинъ. Гликоціаминъ. Гликоціамидинъ.

Всѣ упомянутыя вещества вообще способны соединяться съ сильными кислотами, а съ металлическими солями давать осадки, вымѣнивая часть водорода на металлъ, или соединяясь и производя тѣла аммонійнаго типа.

Амино-амиды. 261. Амины характеризуются присутствіемъ въ частицѣ амміакальнаго азота, непосредственно соединеннаго съ гидрогенизированнымъ углемъ, а амиды—присутствіемъ того же азота, связаннаго съ окисленнымъ углемъ. Согласно этому, кислоты, содержащія какъ кислотные, такъ и алкогольные водяные остатки, при полномъ замѣщеніи этихъ остатковъ остатками амміакальными, произведутъ амиды смѣшаннаго амино-амиднаго характера. Таковы будутъ, напримѣръ:

Амидъ молочной кислоты. Амидъ оксибензойной кислоты (бензаланинамидъ). Амидъ яблочной кислоты.




и проч.

Амидовъ этаго рода приготовлено пока еще очень мало; изъ трехъ, приведенныхъ здѣсь, извѣстенъ нынѣ только одинъ бензаланинамидъ, полученный возстановляющимъ дѣйствіемъ сѣрнистаго аммонія на нитробензамидъ

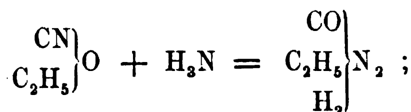
Смѣшанный характеръ будетъ принадлежать также амміакальнымъ производнымъ, представляющимъ продуктъ замѣщенія водорода въ амміакѣ, частью алкогольными—, частью кислотными радикалами. Вещества эти, какъ по натурѣ радикаловъ, такъ и по сложности частицы, очевидно, могутъ быть чрезвычайно разнооб-

если сопоставить отношеніе пока еще ипотетическаго амина $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\(H_2)_4\end{matrix}\right\}N_4$ съ одной стороны къ гуанидину (ср. § 255), а съ другой — къ мочевымъ производнымъ (ср. § 260).

разны, и въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ—вліяніемъ многоатомныхъ радикаловъ — происходитъ соединеніе въ одну частицу остатковъ отъ нѣсколькихъ частицъ аминовъ или амидовъ, строеніе происходящихъ тѣлъ можетъ казаться очень запутаннымъ, не смотря на то, что остается въ сущности правильно подчиняющимся опредѣленному простому закону.

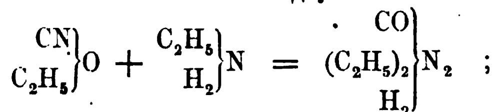
Амино-амидныя производныя послѣдняго рода происходятъ вообще очень легко реакціями, вполнѣ соотвѣтствующими образованію аминовъ или амидовъ, если при нихъ, вмѣсто амміака, употребляется амміакъ замѣщенный. Напр., мэтиламинъ, этиламинъ, діэтиламинъ дадутъ съ сложными эфирами или съ хлорангидридами кислотъ мэтилированные, этилированные или двуэтилированные амиды, анилинъ произведетъ фенилированные амиды (анилиды); такіе же фенилированные амиды получаются потерею воды изъ анилинныхъ солей и проч. Съ другой стороны, дѣйствіе галоидангидридовъ алкогольныхъ на амиды можетъ вести тоже къ бо̀льшему или меньшему замѣщенію водорода амидовъ алкогольными радикалами. Наконецъ, здѣсь существуютъ также случаи, соотвѣтствующіе образованію мочевины изъ ціанокислаго амміака:

Ціанокислый этилъ. Этило-мочевина.



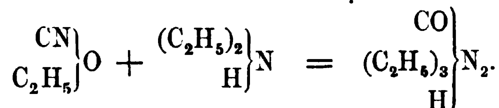
$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H_3N = \left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2\ ;$$

Двуэтило-мочевина.



$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\ ;$$

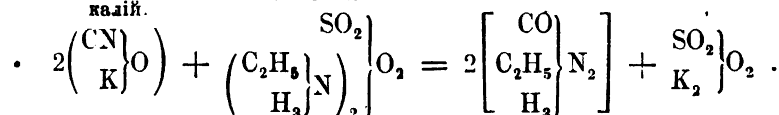
Тріэтило-мочевина.



$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Этило-мочевину и т. п. можно получить также изъ ціанокислой соли и соли замѣщеннаго амміака; напримѣръ:

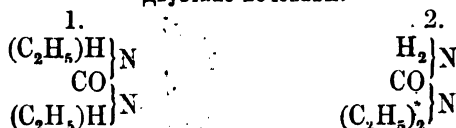
Ціанокислый калій. Сѣрнокислый этиламмоній.



$$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}SO_2\\\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2\end{matrix}\right\}O_2 = 2\left[\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2\right] + \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\ .$$

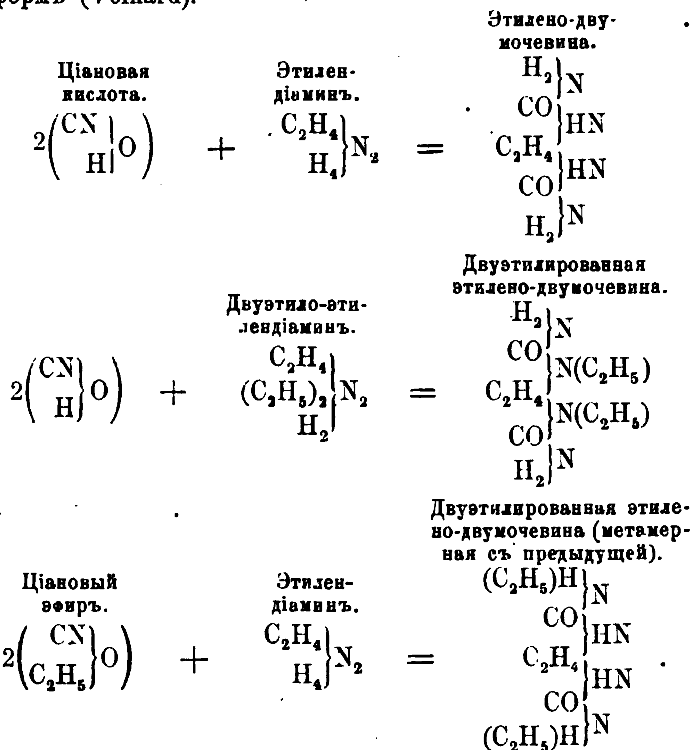
Подобнымъ же разложеніемъ съ двуэтиламмоніиной солью можетъ быть приготовлена двуэтиломочевина, метамерная, а не тожественная съ упомянутой выше двуэтило-мочевиной (Volhard). Метамерію эту легко предвидѣть и объяснить, принявъ въ соображеніе, что, въ одномъ случаѣ, вводятся въ частицу два пая этила, соединенные—каждый съ отдѣльнымъ паемъ азота, а въ другомъ—два пая этила, связанные съ однимъ и тѣмъ же паемъ азота:

Двуэтило-мочевины:

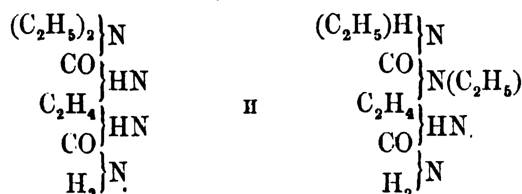


Естественно, что, согласно строенію, первая изъ нихъ, при дѣйствіи щелочей, распадается на углекислую соль и этиламинъ, вторая—на углекислую соль, амміакъ и двуэтиламинъ.

Замѣщенныя и удвоенныя мочевины (заключающія остатки двухъ частицъ мочевины), получаемыя при участіи этилен-діамина, обнаруживаютъ подобныя же отношенія метамеріи въ болѣе сложной формѣ (Volhard):



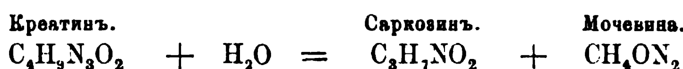
Со щелочами, первая изъ этихъ мочевинъ, содержащихъ этиленъ, даетъ, кромѣ углекислоты, амміакъ и этилендіаминъ; вторая — углекислоту, амміакъ и двуэтил-этилендіаминъ, третья — углекислоту, этиламинъ и этилендіаминъ. Разумѣется, должны существовать и еще двуэтилированныя этилено-двумочевины, метамерныя съ обѣими предыдущими, а именно:



Изъ нихъ первая должна производить, при распаденіи подъ вліяніемъ щелочей, амміакъ, діэтиламинъ и этилендіаминъ, вторая—амміакъ, этиламинъ и одно-этило-этилендіаминъ.

Замѣчательно, что эфиры ціановой кислоты, соединяющіеся, какъ указано выше, со вторичными аминами, не дѣйствуютъ на амины третичные (Wurtz, A. W. Hofmann). Обстоятельство это объясняется, вѣроятно, слѣдующими соображеніями (при чемъ мочевина разсматривается, какъ настоящій карбамидъ $CO(NH_2)_2$): когда ціанокислый эфиръ и амміакъ, или аминъ не полнаго замѣщенія, соединяются въ мочевину, то азотъ ціановой кислоты, насыщавшійся углемъ и кислородомъ, и не бывшій вовсе соединеннымъ съ водородомъ—оставляя частью единицъ своего сродства уголь ціана—вступаетъ въ непосредственное взаимнодѣйствіе съ водородомъ амміака или амина: водородъ амміакальный, бывшій связаннымъ съ однимъ паемъ азота, распредѣляется тогда, въ образующейся мочевинѣ, между двумя паями азота, и это стремленіе азота ціановой кислоты къ соединенію съ водородомъ можетъ служить причиной образованія новой частицы. Если же взять третичный аминъ, то въ немъ нѣтъ другаго водорода, кромѣ соединеннаго съ углемъ, и азотъ такого амина насыщенъ углероднымъ сродствомъ,—здѣсь нѣтъ, слѣдовательно, водорода, могущаго перейти къ азотному паю ціана, а вмѣстѣ съ тѣмъ, нѣтъ и причины, чтобы нѣкоторыя единицы сродства этаго азотнаго пая перестали дѣйствовать на углеродный пай ціана для того, чтобы войти во взаимнодѣйствіе съ углемъ алкогольныхъ радикаловъ, заключающихся въ третичномъ аминѣ. Такое распредѣленіе сродства должно было бы, однако, наступить, если бы ціановый эфиръ, соединяясь съ третичнымъ аминомъ, образовалъ частицу мочевины.

Мочевымъ производнымъ и веществамъ, которыя близки къ нимъ соотвѣтствуютъ также нѣкоторыя замѣщенныя производныя, содержащія алкогольные радикалы, вмѣсто части амміакальнаго водорода. Такимъ образомъ, креатинъ, найденный въ мускулахъ, мочѣ, мозгѣ, и креатининъ, встрѣчающійся вмѣстѣ съ креатиномъ, представляютъ, по всей вѣроятности, одномэтилированные гликоціаминъ и гликоціамидинъ (см. предыдущій §) или, что все равно,—гуанидинъ, въ которомъ одинъ пай водорода замѣщенъ оксигликолиломъ $[(C_2H_2O)''HO]'$ или гликолиломъ $(C_2H_2O)''$ и одинъ—мэтиломъ [1]). Креатинъ и креатининъ находятся въ близкой генетической связи другъ съ другомъ: отвѣчающій гликоціамидину креатининъ происходитъ потерею частицы воды (при дѣйствіи кислотъ) изъ креатина, отвѣчающаго гликоціамину и, обратно, фиксируя воду (при дѣйствіи щелочей), превращается въ креатинъ. По эмпирической формулѣ креатинъ является гомологомъ гликоціамина, а креатининъ—гомологомъ гликоціамидина. Что въ креатинѣ и креатининѣ присутствуетъ мэтилъ — это доказывается ихъ превращеніями: при кипяченіи съ баритовой водой креатинъ даетъ мочевину и саркозинъ, который есть ни что иное, какъ продуктъ замѣщенія пая амміакальнаго водорода въ гликоколлѣ мэтиломъ, и который, дѣйствительно, можетъ быть такимъ замѣщеніемъ полученъ искусственно:

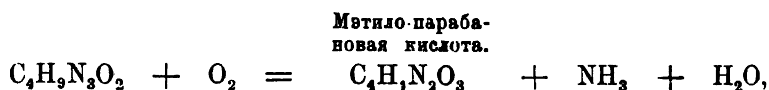


$$\underset{\text{Креатинъ.}}{C_4H_9N_3O_2} + H_2O = \underset{\text{Саркозинъ.}}{C_3H_7NO_2} + \underset{\text{Мочевина.}}{CH_4ON_2}$$

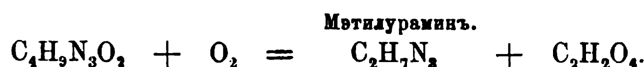
---

[1]) По Кольбе, можно также разсматривать креатинъ, какъ мочевину, и креатининъ, какъ ціанамидъ, въ которыхъ одинъ пай водорода замѣщенъ группою $\left[\begin{matrix} H \\ CH_3 \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}N\Bigg]'$ (остатокъ саркозина, саркозинъ безъ гидроксила). Гликоціаминъ и гликоціамидинъ должны поэтому, естественно, разсматриваться, какъ мочевина и ціанамидъ, въ которыхъ одинъ пай водорода замѣщенъ соотвѣтствующей не мэтилированной группой $\left[\begin{matrix} H_2 \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}N\Bigg]'$ (остатокъ гликоколла или остатокъ амидо уксусной кислоты $\left\{\begin{matrix} CH_2(H_2N) \\ CO(HO) \end{matrix}\right.$ —HO, см. § 264). Существенная разница между этимъ представленіемъ и приведеннымъ выше состоитъ въ томъ, что оно не указываетъ, какъ первое, на прямую связь всѣхъ трехъ паевъ азота въ частицѣ съ однимъ углемъ.

При окисленіи, креатинъ можетъ давать или мэтилированную парабановую кислоту, или мэтилураминъ (мэтилированный гуанидинъ) и щавелевую кислоту:

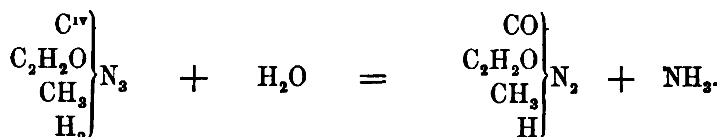


$$C_4H_9N_3O_2 + O_2 = \underset{\text{Мэтило-парабановая кислота.}}{C_4H_4N_2O_3} + NH_3 + H_2O,$$



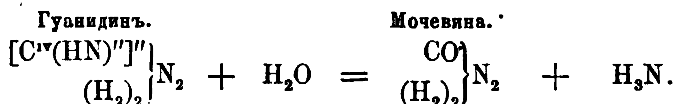
$$C_4H_9N_3O_2 + O_2 = \underset{\text{Мэтилураминъ.}}{C_2H_7N_3} + C_2H_2O_4.$$

Если нагрѣвать креатининъ съ ѣдкимъ баритомъ и водой въ запаянныхъ трубкахъ, то онъ даетъ (Neubauer), при выдѣленіи амміака, мэтилированную гликолило-мочевину (мэтилгидантоинъ):



$$\underset{\text{Креатининъ (мэтилированный гликолило-гуанидинъ).}}{\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C_2H_2O\\CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3} + H_2O = \underset{\text{Мэтилгидантоинъ.}}{\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_2O\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N_2} + NH_3.$$

Это превращеніе снова указываетъ на близкое отношеніе разсматриваемыхъ тѣлъ къ мочевымъ производнымъ и дѣлаетъ вѣроятною возможность подобнаго же превращенія гликоціамидина въ гликолило-мочевину (гидантоинъ) и гуанидина въ мочевину [1]):

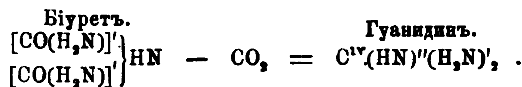


$$\underset{\text{Гуанидинъ.}}{\left.\begin{matrix}[C^{IV}(HN)'']''\\(H_2)_2\end{matrix}\right\}N_2} + H_2O = \underset{\text{Мочевина.}}{\left.\begin{matrix}CO\\(H_2)_2\end{matrix}\right\}N_2} + H_3N.$$

Креатинъ и креатининъ оба тверды, кристаллизуются и одарены слабо щелочными свойствами. Для послѣдняго, характеристична способность образовать съ хлористымъ цинкомъ особое трудно растворимое соединеніе.

Къ числу подобныхъ же замѣщенныхъ производныхъ принадлежатъ теоброминъ, находящійся въ какао, и теинъ или ко-

[1]) Генетическая связь между мочевиной и гуанидиномъ фактически извѣстна: при нагрѣваніи біурета (который самъ можетъ происходить (см. § 259) изъ мочевины), въ струѣ хлористаго водорода, образуется гуанидинъ (Finckh):



$$\underset{\text{Біуретъ.}}{\left.\begin{matrix}[CO(H_2N)]'\\[CO(H_2N)]'\end{matrix}\right\}HN} - CO_2 = \underset{\text{Гуанидинъ.}}{C^{IV}(HN)''(H_2N)'_2}.$$

феинъ, присутствующій въ чаѣ, кофе и нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ. Оба они, по эмпирической формулѣ, гомологичны съ ксантиномъ:

Ксантинъ.	Теоброминъ.	Кофеинъ.
$C_5H_4N_4O_2$	$C_7H_8N_4O_2$	$C_8H_{10}N_4O_2$.

Кофеинъ представляетъ собственно мэтилированный теоброминъ, и можетъ дѣйствительно получиться изъ этаго послѣдняго замѣщеніемъ водорода мэтиломъ (Strecker). Теоброминъ, въ свой чередъ, тоже содержитъ мэтилъ, такъ что въ кофеинѣ присутствуютъ собственно $2CH_3$. Это послѣднее обстоятельство доказывается полученіемъ изъ кофеина, окисляющимъ дѣйствіемъ хлора и воды, двумэтилированнаго аллоксантина (амалиновой кислоты) и двумэтилированной парабановой кислоты (холестрофана), которая можетъ происходить и дѣйствительнымъ замѣщеніемъ водорода мэтиломъ въ парабановой кислотѣ (Strecker), при дѣйствіи іодистаго мэтила на ея серебряное производное, заключающее Ag_2 вмѣсто H_2, и образующееся при обработкѣ раствора парабановой кислоты азотнокислымъ серебромъ и небольшимъ количествомъ амміака. Превращенія эти указываютъ и на отношенія кофеина и теобромина къ мочевымъ производнымъ. Кромѣ того, для кофеина существуетъ еще превращеніе, напоминающее переходъ аллоксана въ парабановую кислоту:

Кофеидинъ.

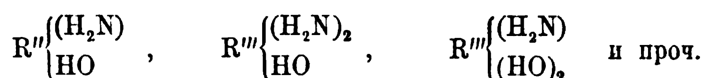
$$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2 .$$

По эмпирической формулѣ теоброминъ могъ бы быть двумэтилированнымъ ксантиномъ, но этотъ послѣдній приготовленъ дѣйствительно и оказался только изомернымъ съ теоброминомъ (Strecker).

ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА.

Гидратамиды.

Химическое строеніе гидратамидовъ вообще. 262. Частица каждаго гидратамида состоитъ вообще изъ многоатомнаго кислотнаго радикала, насыщеннаго частью амміакальными, частью водяными остатками; напримѣръ:

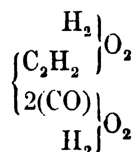


$$R''\begin{cases}(H_2N)\\HO\end{cases},\quad R'''\begin{cases}(H_2N)_2\\HO\end{cases},\quad R'''\begin{cases}(H_2N)\\(HO)_2\end{cases}\text{ и проч.}$$

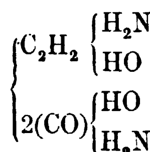
Радикалы R″, R‴, разумѣется, могутъ быть или цѣльными, или состоящими изъ нѣсколькихъ простыхъ радикаловъ, связанныхъ кислородомъ. Далѣе, для каждаго гидратамида, заключающаго группы H_2N и HO могутъ существовать соотвѣтствующія производныя, гдѣ, вмѣсто части — или всего воднаго или амміакальнаго водорода, стоятъ новые радикалы. Эти послѣдніе, въ свой чередъ, если они многоатомны, могутъ вводить за собой новые водяные или амміакальные остатки, увеличивая такимъ образомъ, въ бо́льшей или меньшей степени, усложненіе частицы.

Такъ какъ многоатомные кислотные радикалы могутъ обладать или только сродствомъ, принадлежащимъ окисленному углю, или сродствомъ, принадлежащимъ частью окисленному, частью гидрогенизированному углю, то водяные остатки, присутствующіе въ гидратамидахъ, являются одаренными, смотря по тому, съ какимъ паемъ угля они соединены, или алкогольнымъ или кислотнымъ характеромъ. Точно также, амміакальные остатки гидратамидовъ — и по той же причинѣ — могутъ придавать частицѣ или характеръ амидный или характеръ аминный. При достаточно большой атомности радикала могутъ, конечно, присутствовать въ гидратамидѣ остатки водяные и амміакальные различныхъ характеровъ. Такъ, напр., изъ виннокаменной кислоты (или ея изомеровъ), вѣроятно, можно приготовить гидратамидъ, въ которомъ соединятся всѣ упомянутые характеры:

Виннокаменная кислота.



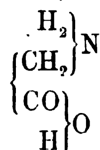
Одинъ изъ гидратамидовъ виннокаменной кислоты.



Четырехатомный радикалъ кислоты находился бы здѣсь въ соединеніи: во первыхъ, съ однимъ алкогольнымъ водянымъ остаткомъ, во вторыхъ, съ однимъ кислотнымъ водянымъ остаткомъ, въ третьихъ, съ однимъ аминнымъ амміакальнымъ остаткомъ и въ четвертыхъ, съ однимъ амиднымъ амміакальнымъ остаткомъ.— Вмѣсто водорода каждаго изъ этихъ остатковъ могли бы, далѣе, вставать разныя группы, производя частицы бо̀льшей сложности.

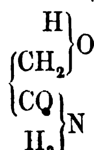
Возможность различія характера, принадлежащаго водянымъ и амміакальнымъ остаткамъ въ частицѣ гидратамидовъ, должна, очевидно, вести къ многочисленнымъ случаямъ изомеріи: частицы, содержащія тожественные цѣльные радикалы и одинаковое число остатковъ водяныхъ и остатковъ амміакальныхъ, могутъ, тѣмъ не менѣе, различаться неодинаковымъ помѣщеніемъ этихъ остатковъ; напримѣръ:

Гликоколлъ или глицинъ.



и

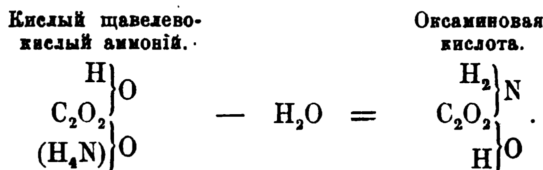
Гликоламидъ.



Подобная изомерія совершенно отвѣчаетъ изомеріи хлористаго обромленнаго ацетила съ бромистымъ охлореннымъ ацетиломъ (см. § 224) и т. п.

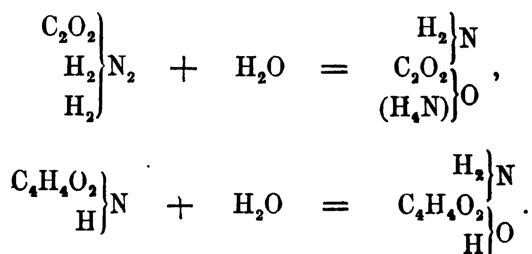
Аминовыя кислоты и ихъ замѣщенныя производныя. 263. Настоящіе гидратамиды будутъ собственно тѣ вещества, гдѣ одинъ — или нѣсколько амміакальныхъ остатковъ соединены съ углемъ окисленнымъ. Тѣ изъ нихъ, которые, происходя отъ многоосновныхъ кислотъ, содержатъ еще кислотные водяные остатки, называются вообще аминовыми кислотами. Между аминовыми кислотами и кислыми амміакальными солями существуетъ такое же отношеніе, какъ между средними амміакальными солями и амидами: теряя воду при нагрѣваніи, кислая амміакальная соль

можетъ давать аминовую кислоту. Такому случаю отвѣчаетъ, напр., образованіе оксаминовой кислоты:



$$\left.\begin{matrix}H\\C_2O_2\\(H_4N)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix} \quad - \quad H_2O \quad = \quad \left.\begin{matrix}H_2\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}\,.$$

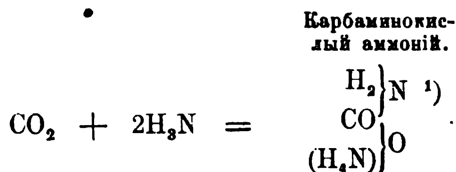
Аминовыя кислоты (въ видѣ солей) могутъ происходить также изъ амидовъ и имидовъ присоединеніемъ воды, при дѣйствіи щелочи. Такимъ образомъ оксамидъ, при кипяченіи съ водою и амміакомъ, даетъ оксаминокислый амміакъ (Toussaint), а сукцинимидъ, при слабомъ нагрѣваніи съ баритовой водой, производитъ сукцинаминокислый барій (Teuchert):



$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \quad + \quad H_2O \quad = \quad \left.\begin{matrix}H_2\\C_2O_2\\(H_4N)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}\,,$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N \quad + \quad H_2O \quad = \quad \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}\,.$$

Дѣйствіемъ ангидрида кислоты на сухой амміакъ тоже можетъ образоваться амміакальная соль аминовой кислоты; напримѣръ:



$$CO_2 \quad + \quad 2H_3N \quad = \quad \left.\begin{matrix}H_2\\CO\\(H_4N)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}\,.$$ [1]

Первыя двѣ изъ упомянутыхъ аминовыхъ кислотъ (оксаминовая и сукцинаминовая кислоты) представляютъ кристаллическія тѣла; послѣдняя (карбаминовая) кислота въ отдѣльномъ состояніи не извѣстна.

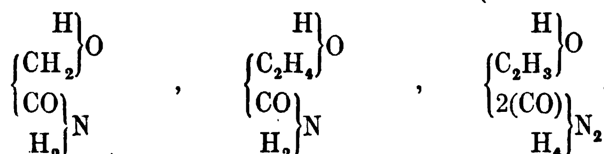
Если вмѣсто амміакальной соли взята соль амина, или вмѣсто амміака употребленъ аминъ, то образуются соотвѣтствующія замѣщенныя производныя. Такъ, напр., могутъ существовать этил-

---

[1]) Совершенно соотвѣтствующая реакція имѣетъ мѣсто между сѣрнымъ ангидридомъ и сухимъ амміакомъ.

оксаминовая кислота $\begin{matrix}(C_2H_5)H\}N\\ C_2O_2\\ H\}O\end{matrix}$ и двуэтилоксаминовая кислота $\begin{matrix}(C_2H_5)_2\}N\\ C_2O_2\\ H\}O\end{matrix}$ и т. п. Первое изъ этихъ тѣлъ будетъ метамерно съ этильнымъ эфиромъ оксаминовой кислоты (оксаметаномъ) $\begin{matrix}H_2\}N\\ C_2O_2\\ C_2H_5\}O\end{matrix}$, а второе — съ этилоксаминокислымъ этиломъ $\begin{matrix}(C_2H_5)H\}N\\ C_2O_2\\ C_2H_5\}O\end{matrix}$. Подобное же отношеніе должно имѣть мѣсто между мэтилоксаминовой кислотой и оксаминокислымъ мэтиломъ (оксаметиланомъ), — между замѣщенными карбаминовыми кислотами и эфирами карбаминовой кислоты, — такъ называемыми уретанами.

264. Отъ кислотъ, содержащихъ какъ кислотные, такъ и алкогольные водяные остатки, происходятъ гидратамиды двухъ родовъ. Тѣ изъ нихъ, въ которыхъ остались одни алкогольные водяные остатки — между тѣмъ, какъ вмѣсто кислотныхъ водяныхъ остатковъ встали остатки амміакальные — называются обыкновенно просто амидами. Таковы будутъ, напр., такъ называемые гликоламидъ, лактамидъ, маламидъ, происходящіе отъ гликоловой, молочной, яблочной кислотъ:



$$\begin{matrix}H\}O\\ CH_2\\ CO\\ H_2\}N\end{matrix},\quad \begin{matrix}H\}O\\ C_2H_4\\ CO\\ H_2\}N\end{matrix},\quad \begin{matrix}H\}O\\ C_2H_3\\ 2(CO)\\ H_4\}N_2\end{matrix}.$$

Сюда же отнесутся изомерные между собою — оксибензамидъ, оксидрациламидъ и салициламидъ (неправильно называемые также оксибензаминовая—, оксидрациламиновая— и салициламиновая кислоты): $\begin{matrix}H\}O\\ C_6H_4\\ CO\\ H_2\}N\end{matrix}$.

Тѣла эти получаются общими способами происхожденія амидовъ, и способны подвергаться, вообще, превращеніямъ, характе-

*

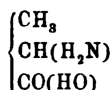
ризующимъ амиды; напр., при дѣйствіи щелочей, они, выдѣляя амміакъ, даютъ соль кислоты. Разумѣется, кромѣ того, они способны обнаруживать и тѣ реакціи, которыя могутъ вообще происходить на счетъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ частицы.

Гидратамиды другаго разряда, изомерные съ первыми, содержащіе только одни кислотные водяные остатки, называются **амидо-кислотами**. Примѣрами болѣе простыхъ изъ нихъ могутъ служить: **амидо-уксусная кислота** (**гликоколлъ**, **глицинъ**, **клеевой сахаръ**), **амидо-пропіоновая кислота** (**аланинъ**) [1],

---

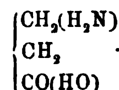
[1] Должны, конечно, существовать двѣ изомерныя амидо-пропіоновыя кислоты:

Аланинъ молочной кислоты броженія или собственно такъ называемый **аланинъ**.



$\begin{cases} CH_3 \\ CH(H_2N) \\ CO(HO) \end{cases}$

Аланинъ парамолочной кислоты.

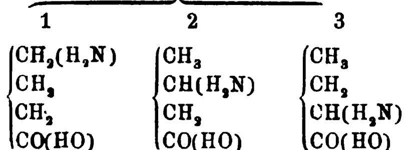


$\begin{cases} CH_2(H_2N) \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$

Второе изъ этихъ веществъ почти не извѣстно. По указанію H. L. Buff'а оно можетъ происходить, при дѣйствіи водорода, въ состояніи выдѣленія, на ціаноуксусную кислоту $\left(\begin{cases} CH_2(CN) \\ CO(HO) \end{cases} + H_4 = \begin{cases} CH_2(H_2N) \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}\right)$, и дѣйствіемъ азотистой кислоты превращается въ парамолочную кислоту. То же вещество, по мнѣнію Schultzen'а, получается продолжительнымъ дѣйствіемъ крѣпкой баритовой воды на кофеидинъ.

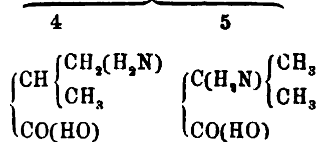
Для болѣе сложныхъ амидо-кислотъ, какъ легко можно предвидѣть, возможны многочисленные случаи изомеріи. Для амидо-бутириновой кислоты можетъ существовать, напр., не менѣе пяти изомеровъ, а именно:

Отвѣчающіе бутириновой кислотѣ.



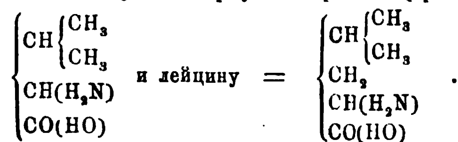
1 $\begin{cases} CH_2(H_2N) \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$ 2 $\begin{cases} CH_3 \\ CH(H_2N) \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$ 3 $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH(H_2N) \\ CO(HO) \end{cases}$

Отвѣчающіе изобутириновой кислотѣ.



4 $\begin{cases} CH\begin{cases} CH_2(H_2N) \\ CH_3 \end{cases} \\ CO(HO) \end{cases}$ 5 $\begin{cases} C(H_2N)\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CO(HO) \end{cases}$

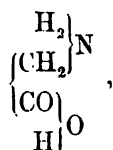
Химическое строеніе болѣе сложныхъ амидо-кислотъ, извѣстныхъ въ настоящее время, еще не установлено съ точностью. Можно, однако, предположить, что буталанину и лейцину, которые получаются синтетически изъ альдегидовъ, образующихся изъ бутильнаго и амильнаго алкоголей броженія, соотвѣтствуютъ формулы строенія (ср. §§ 135 и 136) — буталанину =



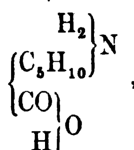
$\begin{cases} CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH(H_2N) \\ CO(HO) \end{cases}$ и лейцину $= \begin{cases} CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_2 \\ CH(H_2N) \\ CO(HO) \end{cases}$.

амидо-валеріановая кислота (буталанинъ), амидо-капроновая кислота (лейцинъ, апосепединъ), амидо-бензойная кислота (бензаминовая кислота, бензаланинъ) амидо-драциловая, антраниловая кислоты и т. д. Три послѣднія кислоты изомерны между собою; по помѣщенію амміакальнаго остатка въ частицѣ, амидо-бензойная кислота соотвѣтствуетъ оксибензойной кислотѣ,—амидо-драциловая—параоксибензойной (оксидрациловой), антраниловая кислота соотвѣтствуетъ салициловой кислотѣ: [1])

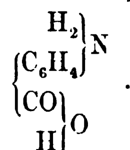
Гликоколлъ.



Лейцинъ.



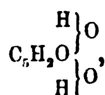
Амидо-бензойная, амидо-драциловая и антраниловая кислоты *).



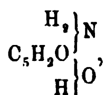
Кромѣ замѣчательнаго синтетическаго способа образованія изъ альдегидовъ (ср. §§ 179 и 220), для предѣльныхъ амидо-кислотъ существуютъ и другіе способы образованія помощью чистыхъ

[1]) Къ амидо-кислотамъ относится, повидимому, и такъ называемая карбопирроловая кислота, примыкающая къ кислотѣ пирослизевой (если только эта послѣдняя двуатомна) и дающая, выдѣленіемъ углекислоты, щелочь пирролъ:

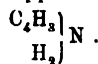
Пирослизевая кислота.



Карбопирроловая кислота.



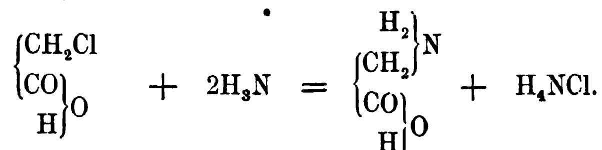
Пирролъ.



*) Смотря по тому, который изъ водородныхъ паевъ фенила въ бензойной кислотѣ замѣщается амміакальнымъ остаткомъ H_2N, должна получиться, или амидо-бензойная, или амидо-драциловая, или антраниловая кислота (ср. стр. 336). При возстановленіи образующейся прямымъ нитрованіемъ нитробензойной кислоты, получается, какъ извѣстно, первая изъ названныхъ амидо-кислотъ. Въ настоящее время сдѣлался извѣстнымъ путь, которымъ переходятъ отъ бензойной кислоты и къ кислотѣ антраниловой. Бромированіемъ бензойной кислоты получаютъ одну однобромбензойную кислоту; но послѣдняя, подвергаясь нитрованію, даетъ двѣ изомерныя бромнитробензойныя кислоты, которыя, въ свой чередъ, при возстановленіи дають двѣ изомерныя однообромленныя амидобензойныя кислоты. Изъ этихъ послѣднихъ, такъ называемая, β—бромамидобензойная кислота (т. пл. 280°), вымѣнивая Br на H подъ вліяніемъ амальгамы натрія, даетъ антраниловую кислоту (Hübner и Petermann).

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

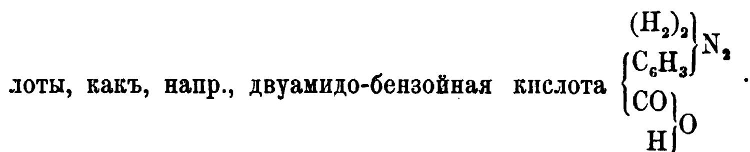
реакцій; напр., двойнымъ разложеніемъ одноохлоренной или однобромленной кислоты съ амміакомъ:



$$\begin{cases}CH_2Cl\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases} + 2H_3N = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ \begin{cases}CH_2\end{cases}\end{matrix}\right\}N\\ \begin{cases}\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases}\end{matrix} + H_4NCl.$$

Кромѣ того, глицины могутъ образоваться изъ сложныхъ азотистыхъ веществъ животнаго происхожденія; такъ, напр., гликоколлъ образуется изъ клея, при продолжительномъ нагрѣваніи послѣдняго съ кислотами или щелочами, а лейцинъ, подобнымъ же образомъ, можетъ происходить изъ рога и проч. Въ различныхъ органахъ, вещества эти (особенно послѣднее) находятся и въ готовомъ состояніи.

Ароматическія амидо-кислоты могутъ получаться редукціей соотвѣтствующихъ нитрокислотъ. Такое возстановленіе происходитъ вообще при такихъ же условіяхъ, при которыхъ образуется, напр., анилинъ изъ нитробензола. Изъ двунитро-кислотъ этимъ послѣднимъ способомъ могутъ быть получаемы и двуамидо-кислоты, какъ, напр., двуамидо-бензойная кислота

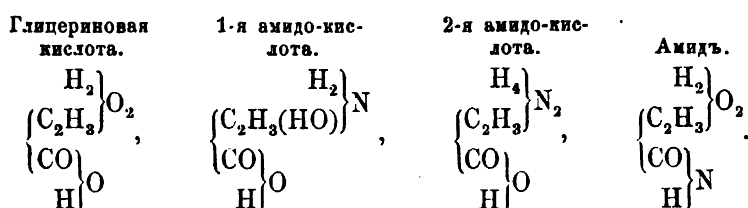


$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(H_2)_2\\ \begin{cases}C_6H_3\end{cases}\end{matrix}\right\}N_2\\ \begin{cases}\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases}\end{matrix}.$$

Какъ предѣльные, такъ и ароматическіе глицины представляютъ твердыя кристаллизующіяся вещества, растворимыя въ водѣ. Они одарены вообще сладковатымъ вкусомъ. По химическому строенію частицы — по содержанію въ ней амміакальнаго остатка съ аминнымъ характеромъ и водянаго кислотнаго остатка — глицины относятся къ кислотамъ какъ щелочи, а къ щелочамъ — какъ кислоты. Съ первыми, они, подобно амміаку и аминамъ, соединяются прямо, со вторыми даютъ соли, вымѣнивая водородъ на металлъ. Глицины соединяются также съ металлическими солями, производя соединенія типа аммонійныхъ солей. Общія химическія превращенія глициновъ довольно правильны: съ азотистой кислотой и водой, всѣ они даютъ соотвѣтствующія двуатомныя одноосновныя кислоты (см. §§ 179 и 182); при быстромъ нагрѣваніи глициновъ самихъ по себѣ, или при нагрѣваніи со щелочами — происходятъ амины: изъ гликоколла образуется мэтиламинъ, изъ аланина — этиламинъ, изъ антраниловой

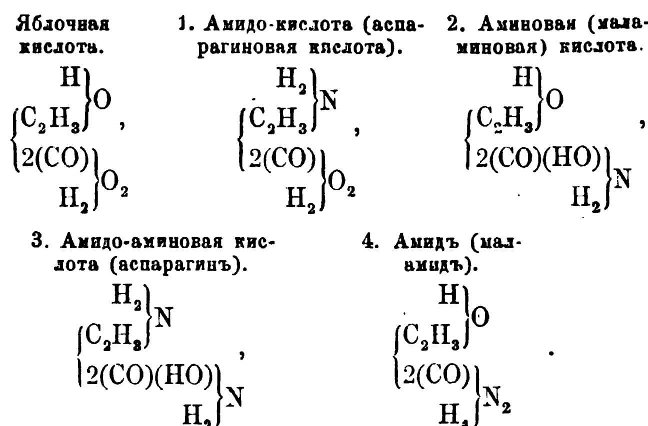
кислоты—анилинъ (ср. § 254). Слабымъ окисленіемъ получаются изъ глициновъ (исключая гликоколла) альдегиды, содержащіе однимъ паемъ угля менѣе.

Для кислотъ съ бо̀льшимъ количествомъ водяныхъ остатковъ, между которыми есть и алкогольные, является, конечно, возможность существованія гидратамидовъ съ болѣе сложными формами и въ бо̀льшемъ числѣ. Трехатомной одноосновной глицериновой кислотѣ должны, напр., отвѣчать двѣ амидокислоты и одинъ амидъ:



Кислота съ однимъ амміакальнымъ остаткомъ (1-я) извѣстна, повидимому, подъ именемъ серина, какъ продуктъ особой обработки шелка. Въ самомъ дѣлѣ, дѣйствіемъ азотистой кислоты, серинъ даетъ кислоту глицериновую (Cramer).

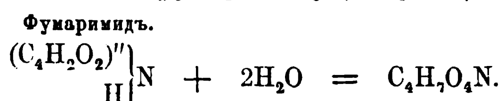
Для трехатомной двуосновной яблочной кислоты тоже существуетъ соотвѣтственный рядъ слѣдующихъ гидратамидовъ:



Маламиновая кислота и маламидъ — получаются способами, вполнѣ отвѣчающими тѣмъ реакціямъ, которыя, вообще, даютъ начало амидамъ: оба они происходятъ или потерею воды— первая изъ кислой, — а второй изъ средней амміакальной яблочнокислой соли, или — дѣйствіемъ амміака на яблочнокислый этилъ. Въ послѣднемъ случаѣ образуется маламидъ, когда реакція

происходитъ въ алкогольномъ растворѣ и — маламинокислый этилъ, если дѣйствовать на яблочный эфиръ сухимъ амміакомъ.

Аспарагинъ встрѣчается готовымъ въ молодыхъ росткахъ растеній (спаржи, бобовъ, гороха и проч.), а аспарагиновая кислота (оптически дѣятельное видоизмѣненіе) происходитъ изъ него подъ вліяніемъ щелочей. Другое (не дѣйствующее на поляризованный лучъ) видоизмѣненіе аспарагиновой кислоты приготовлено присоединеніемъ воды къ фумаримиду (см. § 268):



Фумаримидъ.

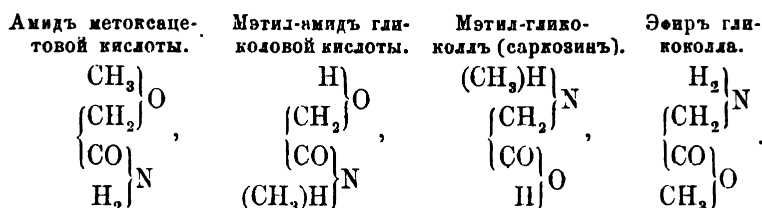
$$\left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2)''\\H\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = C_4H_7O_4N.$$

Превращеніе аспарагина въ аспарагиновую кислоту совершенно отвѣчаетъ общему превращенію амидовъ: оно основывается на выдѣленіи амиднаго (соединеннаго съ окисленнымъ углемъ) амміакальнаго остатка и замѣщеніи его водянымъ остаткомъ. Также отвѣчаетъ общимъ законамъ превращенія переходъ аспарагина и видоизмѣненій аспарагиновой кислоты въ яблочную, дѣйствіемъ азотистой кислоты. Не дѣйствующее оптически видоизмѣненіе аспарагиновой кислоты даетъ при этомъ не дѣйствующую яблочную кислоту (ср. § 191).

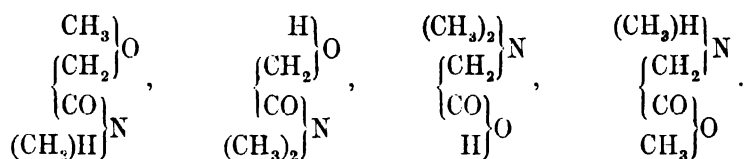
Приведенные здѣсь примѣры, относящіеся къ веществамъ наиболѣе изслѣдованнымъ, достаточно указываютъ прилагаемость общихъ законовъ къ амміакальнымъ производнымъ кислотъ, имѣющихъ атомность бо́льшую двухъ. — Очевидно, что при болѣе значительной атомности и основности кислотъ (напр., для кислотъ виннокаменной, лимонной и т. п.) увеличивается и число возможныхъ амміакальныхъ производныхъ.

Замѣщенныя производныя амидо-кислотъ. 265. Замѣщеніе амміакальнаго или воднаго водорода амидо-кислотъ и такъ называемыхъ амидовъ, содержащихъ алкогольные водяные остатки, различными группами — даетъ начало новымъ безчисленнымъ производнымъ. Для каждаго амміакальнаго остатка (NH_2) можетъ существовать два случая — обмѣнъ одного или обоихъ паевъ водорода; далѣе, случаи замѣщенія будутъ различаться, смотря по тому, въ какомъ амміакальномъ или водяномъ остаткѣ — соединенномъ съ окисленнымъ или съ гидрогенизированнымъ углемъ— произошло замѣщеніе. Все это, очевидно, должно условливать огромное разнообразіе происходящихъ веществъ и многочисленные случаи изомеріи между ними. — Для гликоколла и для гли-

коламида, напр., при замѣщеніи въ нихъ мэтиломъ водорода амміакальнаго или воднаго, могутъ происходить слѣдующія одномэтилированныя производныя, изомерныя или метамерныя между собою:



При замѣщеніи этиломъ, вмѣсто мэтила, произойдутъ такіе же метамеры, которые, кромѣ того, будутъ метамерны и со слѣдующими двумэтилированными производными:

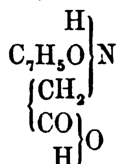


Подобныя вещества вообще легко получаются соотвѣтственными реакціями: одни изъ нихъ происходятъ при употребленіи мэтиламина или димэтиламина вмѣсто амміака, другія—двойными разложеніями незамѣщеннаго гидратамида или его металлическаго производнаго съ CH_3J и т. п. Напр., саркозинъ (ср. § 261) полученъ (Volhard) дѣйствіемъ мэтиламина на однохлороуксусную кислоту. — Такія же отношенія существуютъ, вѣроятно, и для ароматическихъ веществъ; напр., тирозинъ, полученный (Liebig) при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали на творожину и на другія подобныя вещества, находимый также иногда въ нѣкоторыхъ животныхъ организмахъ — представляетъ, вѣроятно, одно изъ этилированныхъ производныхъ амидо-драциловой кислоты.

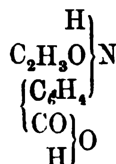
Понятно, что замѣщенныя производныя, соотвѣтствующія упомянутымъ, могутъ содержать и кислотные радикалы вмѣсто алкогольныхъ, или тѣ или другіе радикалы одновременно, и что для нихъ тоже должны существовать случаи метамеріи. Между такими производными болѣе извѣстны такъ называемая гиппуровая кислота и соотвѣтствующія ей кислоты толуровая, куминуровая и проч. Вещества эти вообще представляютъ гликоколлъ, въ которомъ, вмѣсто пая амміакальнаго водорода, находится радикалъ одноосновной ароматической кислоты. Въ гиппу-

ровой кислотѣ этотъ радикалъ—бензоилъ. Вещество, метамерное съ гиппуровой кислотой, — кислота ацетоксибензаминовая (Foster) — представляетъ, такъ сказать, обратный случай. Это — бензаланинъ (бензаминовая, амидо-бензойная кислота), въ которомъ, вмѣсто пая амміакальнаго водорода, находится радикалъ уксусной кислоты:

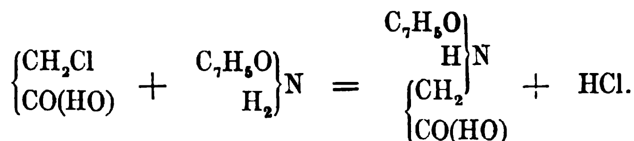
Гиппуровая (бензуровая) кислота.



Ацетоксибензаминовая кислота. [1]



Гиппуровая кислота находится преимущественно въ мочѣ травоядныхъ животныхъ, и вообще появляется въ мочѣ, если принимать бензойную кислоту. Подобнымъ же образомъ толуиловая и куминовая кислоты, проходя чрезъ организмъ, выдѣляются съ мочею въ видѣ кислотъ толуровой и куминуровой. Искусственно гиппуровая кислота можетъ получаться при нагрѣваніи однохлороуксусной кислоты съ бензамидомъ (Яцуковичъ):



Превращенія гиппуровой кислоты представляютъ хорошій примѣръ различныхъ направленій, по которымъ можетъ распадаться частица, смотря по различію вліяній, на нее дѣйствующихъ. Кислоты разлагаютъ гиппуровую кислоту, при помощи элементовъ воды, на бензойную кислоту и гликоколлъ; подобнымъ же образомъ дѣйствуютъ щелочи; азотистая кислота даетъ съ ней бензогликоловую кислоту $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CO(HO) \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O$; при нагрѣваніи съ перекисью свинца и водой, гиппуровая кислота производитъ бензамидъ, при чемъ окисленіемъ разрушается въ частицѣ гли-

[1]) Само собою понятно, что должны существовать, по крайней мѣрѣ, еще два изомера ацетоксибензаминовой кислоты: ацетоксидрациламиновая и ацетокси-антраниловая кислоты.

колильная группа. Дѣйствіемъ хлора или азотной кислоты, гиппуровая кислота можетъ охлоряться или нитроваться, и это замѣщеніе происходитъ въ фенилѣ бензоила, обладающемъ, какъ извѣстно, вообще способностью легко вымѣнивать свой водородъ. Отъ нитрогиппуровой кислоты можно переходить далѣе, возстановленіемъ, къ болѣе сложному гидратамиду, амидо-гиппуровой кислотѣ.

Ацетоксибензаминовая кислота можетъ получаться нагрѣваніемъ бензаланина съ крѣпкой уксусной кислотой.

Вмѣсто ароматическаго радикала, разумѣется, можетъ входить въ подобныя соединенія и радикалъ предѣльной кислоты. Такова кислота ацетуровая $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)H \\ \left\{\begin{matrix}CH_2 \\ CO\end{matrix}\right. \\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N \\ O\end{matrix}$, получаемая дѣйствіемъ хлористаго ацетила на серебряное производное гликоколла (Kraut и Hartmann).

Салициловая и анисовая кислоты, проходя чрезъ организмъ, могутъ, въ свой чередъ, претерпѣвать превращеніе въ салицилуровую и анисуровую кислоты, представляющія болѣе сложныя формы. Въ самомъ дѣлѣ, вещества эти соотвѣтствуютъ гиппуровой кислотѣ, но, вмѣсто простаго ароматическаго радикала, въ первой изъ нихъ содержится гидратная группа $\left(\left\{\begin{matrix}C_6H_4(HO) \\ CO\end{matrix}\right.\right)'$, а во второй — нецѣльная группа $\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3 \\ \{C_6H_4\end{matrix}\right\}O \\ \{CO\end{matrix}\right)'$, представляющія салициловую и анисовую кислоты безъ кислотнаго водянаго остатка. Притомъ, въ обѣихъ этихъ формулахъ, группа C_6H_4'' не одна и та же, такъ какъ анисовая кислота соотвѣтствуетъ не салициловой, а параоксибензойной кислотѣ (см. § 246).

Всѣ уровыя кислоты хорошо кристаллизуются и не улетучиваются безъ разложенія.

Къ кислотамъ этимъ, по способности производить гликоколлъ и кислоту, распадаясь при помощи элементовъ воды — приближаются кислоты значительной сложности: гликохолевая $C_{26}H_{43}NO_6$ и гіогликохолевая $C_{27}H_{43}NO_5$. Та и другая, въ видѣ натронной соли, находятся въ желчи; первая — преимущественно въ бычачьей, вторая—въ свиной. Упомянутымъ распаденіемъ, кромѣ

гликоколла, изъ первой происходитъ холевая кислота $C_{24}H_{40}O_5$, а изъ второй—гіохолевая кислота $C_{25}H_{40}O_4$ (ср. § 248).

Примѣромъ гидратамидовъ еще болѣе сложной формы, но подчиняющихся, относительно строенія, тѣмъ же общимъ простымъ законамъ, могутъ служить дигликоламидная и трigликоламидная кислоты (Heintz), представляющія продукты дѣйствія однохлороуксусной кислоты на амміакъ; и образующіяся въ этой реакціи вмѣстѣ съ гликоколломъ. Если смотрѣть на гликоколлъ какъ на первичный амидъ, то двѣ названныя кислоты являются вторичнымъ и третичнымъ амидомъ:

$$\text{Гликоколлъ.}\ \left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N \qquad \text{Дигликоламидная кислота.}\ \left.\begin{matrix}R'_2\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \text{Тригликоламидная кислота.}\ R'_3N\ ,$$

гдѣ $R' = \left(\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right.\\ \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)'$. Понятно, что дигликоламидная кислота двуосновна, тригликоламидная — трехосновна. Первая изъ нихъ способна еще соединяться съ кислотами, подобно гликоколлу; въ послѣдней, способность эта ослаблена — вѣроятно, присутствіемъ сравнительно большого количества кислорода [1]).

---

[1]) То, что въ дигликоламидной и тригликоламидной кислотахъ группы $\left(\begin{matrix}CH_2\\CO(HO)\end{matrix}\right)' = R'$ связаны при помощи пая азота, явствуетъ также изъ того, что при дѣйствіи этиламина на однохлороуксусную кислоту, вмѣстѣ съ этилгликоколломъ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\R'\\H\end{matrix}\right\}N$, образуется еще этилдигликоламидная кислота $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\R'_2\end{matrix}\right\}N$, тогда какъ діэтиламинъ съ хлороуксусной кислотой даетъ только діэтилгликоколлъ $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\R'\end{matrix}\right\}N$ (Heintz).

Какъ примѣръ значительнаго накопленія амміакальныхъ остатковъ въ частицѣ, здѣсь можно было бы упомянуть о существованіи тріамида тригликоламидной кислоты $\left(\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO(H_2N)\end{matrix}\right.\right)'_3N = C_6H_{12}O_3N_4$. Это вещество получается при дѣйствіи амміака на эфиръ тригликоламидной кислоты $\left(\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right.\\ \left.\begin{matrix}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)_3N$, который, въ свой чередъ, можетъ быть полученъ нагрѣваніемъ серебряной соли этой кислоты съ іодистымъ этиломъ (Heintz).—Далѣе инте-

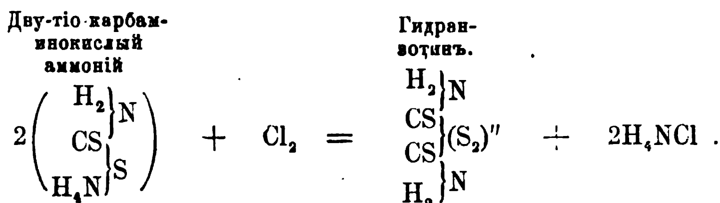
Интересный случай метамеріи съ дигликоламидною кислотой представляетъ дигликоламиновая кислота, существованіе которой совершенно отвѣчаетъ апріорическому выводу. Кислота эта представляетъ первичное амміакальное производное одной изъ дигликоловыхъ кислотъ (ср. §§ 44 и 243), т. е. будетъ $R'H_2N$, гдѣ $R' = \left[\left(\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}O\right)''HO\right]'$.

Тіопроизводныя гидратамидовъ. 266. Различныя амміакальныя производныя, содержащія сѣру вмѣсто части — или всего кислорода, изслѣдованы сравнительно мало. Примѣромъ ихъ могутъ служить тіокарбамидныя соединенія, относящіяся къ углесѣрѣ такъ же, какъ соотвѣтствующія имъ кислородныя тѣла относятся къ углекислотѣ. Тіо-мочевина (тіо-карбамидъ) остается пока неизвѣстною: между тѣмъ какъ ціанокислый аммоній не постояненъ и всегда стремится перегруппироваться въ мочевину (ср. § 259), соотвѣтствующая ему тіо-соль — роданистый или сѣроціанистый аммоній $\left.\begin{matrix}CN\\H_4N\end{matrix}\right\}S$ — напротивъ, представляетъ частицу, сохраняющую свое строеніе. Извѣстны, однако, замѣщенныя производныя тіо-мочевины; напр., фенильное — фенил-тіо-карбамидъ (тіо-карбанилидъ), аллильное—аллил-тіо-карбамидъ (тіо-синнаминъ), образующіяся совершенно аналогично замѣщеннымъ мочевинамъ (см. § 261), при дѣйствіи амміака на аналоги ціановыхъ эфировъ—сѣроціанистый фенилъ $\left.\begin{matrix}CN\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S$ и сѣроціанистый аллилъ (летучее масло горчицы) $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$.

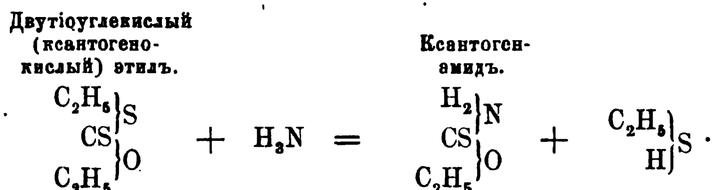
Другія соединенія съ тіо-карбониломъ $(CS)''$ въ составѣ отвѣчаютъ болѣе или менѣе кислороднымъ: дѣйствіемъ амміака на углесѣру происходитъ дитіокарбаминокислый аммоній, изъ

ресно превращеніе, которое претерпѣваетъ дигликоламидная кислота при дѣйствіи азотистой. При этомъ происходитъ вещество, называемое нитрозодигликоламидной кислотой; эту послѣднюю можно разсматривать, какъ дигликоламидную кислоту, въ которой пай водорода замѣщенъ группой (NO) (Heintz). Это превращеніе, повидимому, вообще свойственно вторичнымъ амміакальнымъ производнымъ (къ которымъ принадлежитъ дигликоламидная кислота), по крайней мѣрѣ при дѣйствіи азотистой кислоты на діэтиламинъ получается, совершенно соотвѣтствующимъ способомъ, такъ называемый нитрозодіэтилинъ (Geuther).

котораго сама дитіокарбаминовая кислота можетъ быть получена въ видѣ желтаго, легко разлагающагося масла. Хлоръ, дѣйствуя на двутіо-карбаминокислый аммоній, подобно тому какъ іодъ—на меркаптиды, отнимаетъ аммоній, и образуетъ особое бѣлое кристаллическое порошковатое двутіо-соедпненіе—гидранзотинъ:

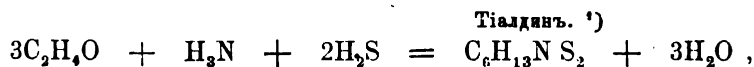


На присутствіе въ гидранзотинѣ группы $(S_2)''$ указываетъ и его способность легко выдѣлять свободную сѣру. При дѣйствіи амміака на сложные эфиры двутіоугольной кислоты (ср. § 286) происходятъ тѣла, которыя могутъ быть разсматриваемы, съ одной стороны, какъ сложные эфиры тіокарбаминовой кислоты, съ другой,—какъ амиды этило-тіоугольныхъ кислотъ; напримѣръ:

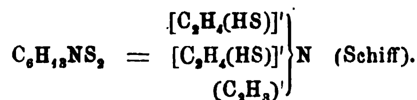


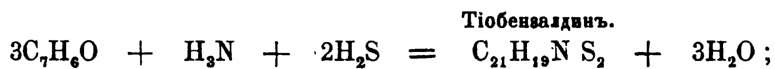
Къ числу тіопроизводныхъ гидратамидовъ принадлежитъ, вѣроятно, также цистинъ $C_3H_7O_2SN$, встрѣчающійся изрѣдка въ мочѣ и въ мочевыхъ камняхъ у человѣка, и представляющій, повидимому, серинъ (амидоглицериновую кислоту, см. § 264), въ которомъ, вмѣсто одного пая кислорода, находится пай сѣры.

Сюда же относятся, вѣроятно, кристаллическія тѣла — тіалдинъ, энантотіалдинъ, тіобензалдинъ, акротіалдинъ, карботіалдинъ и карботіацетонинъ. Тіалдины происходятъ изъ альдегидовъ, дѣйствіемъ амміака и сѣроводорода; напримѣръ:



[1]) Тіалдины представляютъ, быть можетъ, тіопроизводныя третичныхъ гидратаминовъ, и собственно тіалдинъ, напр., былъ бы:

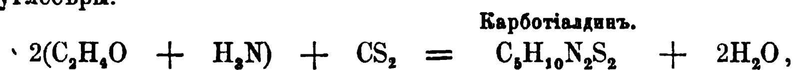




Тiобензалдинъ.

$$3C_7H_6O + H_3N + 2H_2S = C_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2O;$$

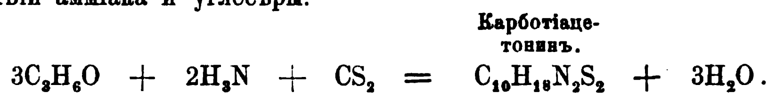
карботiалдинъ получается изъ альдегид-амміака подъ вліяніемъ углесѣры:



Карботiалдинъ.

$$2(C_2H_4O + H_3N) + CS_2 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2H_2O,$$

тогда какъ карботiацетонинъ образуется изъ ацетона при дѣйствіи амміака и углесѣры:



Карботiацетонинъ.

$$3C_3H_6O + 2H_3N + CS_2 = C_{10}H_{18}N_2S_2 + 3H_2O.$$

ПЯТАЯ ГРУППА.

Имиды и нитрилы.

Общія отношенія имидовъ и нитриловъ. 267. Названіемъ имидовъ обозначаются преимущественно тѣла, представляющія соединенія двуатомныхъ кислотныхъ радикаловъ съ двуатомнымъ амміакальнымъ остаткомъ $(HN)''$, а нитрилами называются такія соединенія, которыя происходятъ изъ амидовъ потерею воды, не содержатъ ни кислорода, ни амміакальнаго водорода, и представляютъ, слѣдовательно, соединеніе углеводороднаго остатка кислотныхъ радикаловъ (кислотный радикалъ, потерявшій кислородъ) съ азотомъ. Такъ какъ сродство, которымъ дѣйствуютъ кислотные радикалы, принадлежитъ углю группы CO, то, слѣдовательно, когда кислородъ кислотнаго радикала выдѣляется, во взаимнодѣйствіе со сродствомъ азота вступаетъ именно углеродный пай, бывшій окисленнымъ. Ясно, что здѣсь происходитъ, такимъ образомъ, группа $(CN)'$ т. е. ціанъ; нитрилъ, такимъ образомъ, является ціанистымъ соединеніемъ той углеводородной группы, которая въ радикалѣ кислоты была въ соединеніи съ группой CO и именно ціанистымъ соединеніемъ, въ которомъ уголь ціана непосредственно связанъ съ углемъ углеводородной группы [1]). Съ чисто теоретической точки зрѣнія мыслимы, однако же, и такіе случаи, гдѣ нитрилъ не заключалъ бы ціана: такой случай имѣлъ бы, напр., мѣсто, если бы кислородъ въ радикалѣ кислоты, отъ которой нитрилъ произошелъ, былъ связанъ не съ однимъ, а съ двумя различными паями угля.

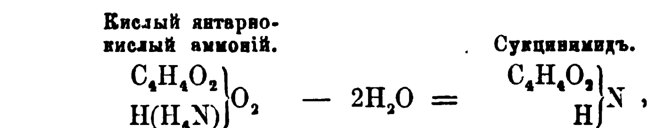
Какъ имиды, такъ и нитрилы, подобно амидамъ и аминовымъ кислотамъ, находятся въ опредѣленномъ отношеніи къ амміакальнымъ солямъ кислотъ. Первые представляютъ кислую соль, потерявшую воды вдвое болѣе, чѣмъ нужно для образованія ами-

---

[1]) Относительно недавно открытыхъ, метамерныхъ съ нитрилами, ціанистыхъ соединеній, см. ниже въ слѣдующей группѣ.

новой кислоты, или, что тоже, они представляютъ аминовую кислоту, выдѣлившую въ видѣ воды водяной остатокъ и часть амміакальнаго водорода. Нитрилы, съ своей стороны, являются средними амміакальными солями, выдѣлившими воды вдвое болѣе, чѣмъ нужно для образованія амида, или — амидами, потерявшими воду. Напримѣръ:

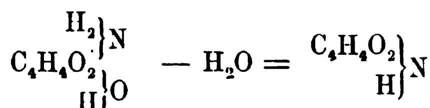
Кислый янтарнокислый аммоній. — Сукцинимидъ.



$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H(H_4N)\end{matrix}\right\}O_2 \quad - \; 2H_2O \; = \; \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N ,$$

или

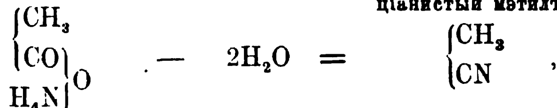
Сукцинаминовая кислота.



$$C_4H_4O_2\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ \end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix} \\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \quad - \; H_2O \; = \; \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N$$

и далѣе

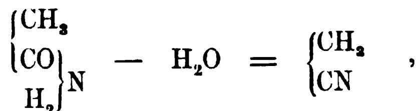
Уксуснокислый аммоній. — Ацетонитрилъ или ціанистый мэтилъ.



$$\begin{cases}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H_4N\end{matrix}\right\}O\end{cases} \quad - \quad 2H_2O \quad = \quad \begin{cases}CH_3\\CN\end{cases} ,$$

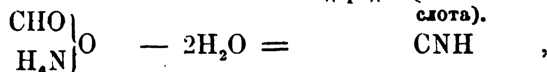
или

Ацетамидъ.



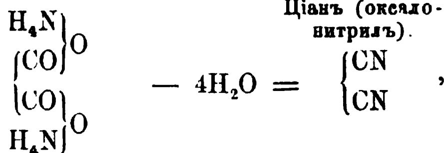
$$\begin{cases}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N\end{cases} \quad - \quad H_2O \quad = \quad \begin{cases}CH_3\\CN\end{cases} ,$$

Муравейнокислый аммоній. — Формонитрилъ или ціановодородъ (синильная кислота).



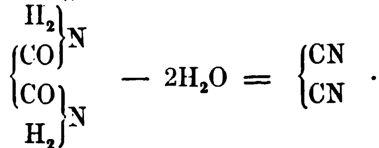
$$\left.\begin{matrix}CHO\\H_4N\end{matrix}\right\}O \quad - \; 2H_2O \; = \quad CNH ,$$

Щавелево-кислый аммоній. — Ціанъ (оксалонитрилъ).



$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_4N\\ \{CO\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}\{CO\\H_4N\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \quad - \; 4H_2O \; = \; \begin{cases}CN\\CN\end{cases} ,$$

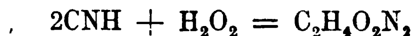
Оксамидъ.



$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ \{CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\{CO\\H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix} \quad - \; 2H_2O \; = \; \begin{cases}CN\\CN\end{cases} .$$

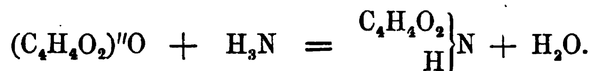
Такое образованіе имидовъ и нитриловъ (ср. § 259), изъ амміакальныхъ солей или амидовъ, происходитъ на самомъ дѣлѣ, и всѣмъ имъ (имидамъ и нитриламъ) свойственны, съ другой стороны, обратныя превращенія, совершающіяся при участіи элементовъ воды. При этомъ, обыкновенно, происходятъ амміакальныя соли; превращеніе можетъ, однако, въ извѣстныхъ случаяхъ, остановиться на образованіи амида; такъ, напр., водный растворъ ціана, въ присутствіи уксуснаго альдегида [1]), даетъ оксамидъ (Liebig).

Не менѣе интереснымъ является и то обстоятельство, что формонитрилъ (синильная кислота) способенъ, по Attfield'у, соединяясь съ перекисью водорода, переходить въ оксамидъ:



$$2CNH + H_2O_2 = C_2H_4O_2N_2$$

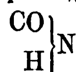
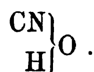
Имиды. 268. Имидовъ вообще извѣстно не много. Наиболѣе изслѣдованнымъ представителемъ ихъ можетъ считаться сукцинимидъ, получаемый или нагрѣваніемъ сукцинамида, или, также, дѣйствіемъ амміака на янтарный ангидридъ:



$$(C_4H_4O_2)''O + H_3N = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

Сукцинимидъ представляетъ кристаллическое тѣло, способное улетучиваться безъ разложенія. Его амміакальный водородъ, при дѣйствіи азотнокислаго серебра, можетъ замѣщаться серебромъ (ср. § 260).

Карбимидомъ можетъ, по нѣкоторымъ превращеніямъ, считаться ціановая кислота (см. ниже). Необходимо, однако, имѣть въ виду, что эти различныя названія предполагаютъ и различное строеніе частицы:

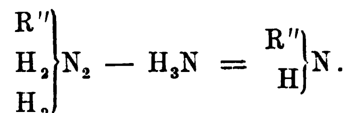
Карбимидъ.	Ціановая кислота.
 $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N$	 $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$.

Далѣе стоитъ еще замѣтить такъ называемые фумаримидъ салицилимидъ и лейцинимидъ.—При нагрѣваніи кислаго яблочнокислаго аммонія—потерею воды въ бо̀льшемъ количествѣ, чѣмъ нужно бы для образованія малимида (до сихъ поръ не извѣстнаго)—происходитъ фумаримидъ $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Химическое строеніе этаго тѣла, однако, не извѣстно еще съ достовѣрностью и оно можетъ пред-

[1]) Роль альдегида, который не принимаетъ прямаго участія въ реакціи, еще не выяснена.

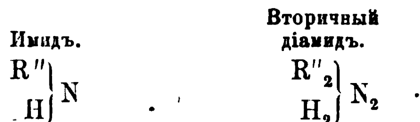
ставлять также и яблочный нитрилъ $(C_4H_3O_2)'''N$. Въ первомъ предположеніи оно должно быть непредѣльно, во второмъ — предѣльно. При продолжительномъ нагрѣваніи съ соляной кислотой, фумаримидъ, принимая воду, переходитъ въ оптически-недѣятельную аспарагиновую кислоту (ср. §§ 191 и 264), и превращеніе это говоритъ скорѣе въ пользу перваго предположенія. — Салицилимидъ $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\H\end{matrix}\right\}N$ происходитъ при нагрѣваніи такъ называемый салициламиновой (см. § 264) кислоты, получаемой дѣйствіемъ амміака на масло гольтеріи. — Лейцинимидъ $\left.\begin{matrix}(C_6H_{10}O)''\\H\end{matrix}\right\}N$, называемый иногда также лейциновымъ нитриломъ, образуется при нагрѣваніи лейцина, вслѣдствіе потери воды (Köhler).

Въ частицу имида могутъ входить также и нецѣльные радикалы. Примѣръ этаго рода представляетъ твердый, способный возгоняться, дигликолимидъ $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}O\right)''\\H\end{matrix}\right\}N$, который образуется при перегонкѣ кислаго дигликолокислаго амміака, или также при нагрѣваніи діамида дигликоловой кислоты (Heintz). Въ послѣднемъ случаѣ реакція состоитъ въ выдѣленіи элементовъ амміака. Если обозначить двуатомный кислотный радикалъ черезъ R'', то получится:



$$\left.\begin{matrix}R''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 - H_3N = \left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Далѣе, такъ называемый парамидъ представляетъ, быть можетъ, также соединеніе имиднаго типа болѣе сложнаго вида. Онъ образуется, рядомъ съ другими продуктами, при нагрѣваніи меллитокислаго аммонія и представляетъ собою какъ бы меллитимидъ $\left.\begin{matrix}(C_{12}O_6)^{VI}\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ (ср. § 198). Впрочемъ, слѣдуетъ замѣтить, что когда вѣсъ частицы имиднаго вещества, а также и его отношенія ближе не извѣстны, то можно считать такое вещество какъ имидомъ, такъ и полимернымъ имиду, вторичнымъ діамидомъ:



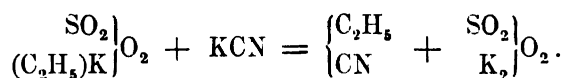
Имидъ.	Вторичный діамидъ.
$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}N$,	$\left.\begin{matrix}R''_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$.

*

Это замѣчаніе быть можетъ, приложимо и къ парамиду, представляющему аморфное, порошковатое, нерастворимое въ водѣ и нелетучее тѣло.

Къ имидамъ, наконецъ, относятся, вѣроятно, также карбостирилъ, представляющій, быть можетъ, цимтимидъ $\left.\begin{matrix} C_9H_6O \\ H \end{matrix}\right\} N$ и происходящій потерею (непрямою) воды изъ амидокоричной кислоты.

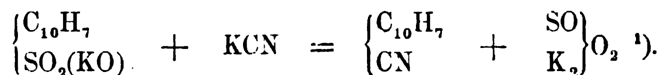
Нитрилы и ихъ замѣщенныя производныя. 269. Изъ амміакальныхъ солей или изъ амидовъ различныхъ кислотъ образуются нитрилы, болѣе или менѣе легко. Иногда для превращенія достаточно просто продолжительнаго нагрѣванія; напр., бензонитрилъ происходитъ уже при повторенной перегонкѣ бензойнокислаго амміака; иногда же нужно содѣйствіе веществъ, отнимающихъ воду: такъ, вообще, нитрилы предѣльныхъ кислотъ получаются, если амміакальная соль или амидъ перегоняются съ фосфорнымъ ангидридомъ. Переходъ отъ алкоголей къ нитриламъ совершается двойными разложеніями: нитрилы обыкновенно получаются при нагрѣваніи ціанистаго калія въ алкогольномъ растворѣ съ іодангидридами алкоголей, или при сухой перегонкѣ ціанистаго калія съ эфиро-сѣрнокислыми солями; напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix} SO_2 \\ (C_2H_5)K \end{matrix}\right\} O_2 + KCN = \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} SO_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2 .$$

Отъ углеводородовъ, а именно отъ ароматическихъ, можно также переходить къ нитриламъ, если перегонять съ ціанистымъ каліемъ соли сульфокислотъ (Merz), легко получаемыхъ изъ углеводородовъ (см. § 300); напримѣръ:

Сульфонафталинокислый калій.

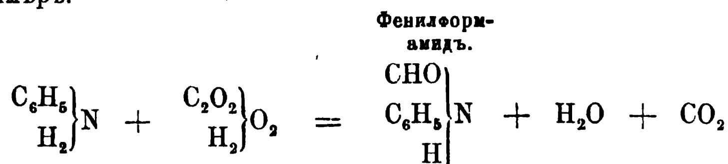


$$\left\{\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ SO_2(KO) \end{matrix}\right. + KCN = \left\{\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ CN \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} SO \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ [1]}.$$

Далѣе, нитрилы получаются, если исходятъ изъ ароматическихъ аминовъ, и именно при перегонкѣ этихъ аминовъ со щавелевой кислотой, при чемъ образуются замѣщенные формамиды, которые, при нагрѣваніи съ концентрированной соляной кислотой,

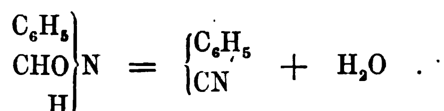
[1]) Эта реакція представляетъ лучшій способъ полученія кислоты $C_{11}H_8O_2$ (см. § 177a).

превращаются въ нитрилы (A. W. Hofmann, ср. § 177a); напримѣръ:



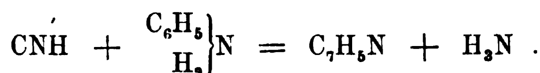
$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O + CO_2$$

и



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CHO\\H\end{matrix}\right\}N = \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\right. + H_2O\ .$$

Бензонитрилъ образуется еще, вмѣстѣ съ различными продуктами, при пропусканіи паровъ анилина сквозь раскаленную трубку. Такъ какъ здѣсь получается, между прочимъ, и синильная кислота, то это происхожденіе бензонитрила, вѣроятно, имѣетъ мѣсто въ силу реакціи (A. W. Hofmann):

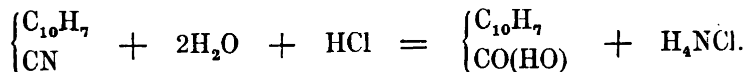


$$CNH + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = C_7H_5N + H_3N\ .$$

Нѣкоторые нитрилы происходятъ при окисленіи азотистыхъ веществъ животнаго происхожденія: клея, бѣлка и т. п.

Два простѣйшіе нитрилы — муравейный и щавелевый (ціановодородъ и ціанъ)—получаются еще и особыми реакціями (см. § 270). За исключеніемъ этихъ двухъ нитриловъ, газообразныхъ при обыкновенной температурѣ, остальные представляютъ бóльшею частью жидкости; нитрилъ съ нафтиломъ въ составѣ $\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\CN\end{matrix}\right.$ дѣлается постепенно твердымъ уже при обыкновенной температурѣ (Merz). Всѣ нитрилы болѣе или менѣе летучи и обладаютъ сильнымъ запахомъ.

Со щелочами нитрилы легко переходятъ, присоединяя элементы воды и выдѣляя амміакъ, въ соли соотвѣтствующихъ кислотъ. Переходъ въ кислоты происходитъ также при кипяченіи нитрила съ кислотами; напримѣръ:



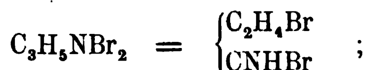
$$\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\CN\end{matrix}\right. + 2H_2O + HCl = \left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\CO(HO)\end{matrix}\right. + H_4NCl.$$

Съ галоидоводородными кислотами такъ же, какъ и съ самими галоидами, нитрилы соединяются прямо (Engler, Gautier); напримѣръ:

$$C_3H_5N + 2HBr = C_3H_7NBr_2,$$

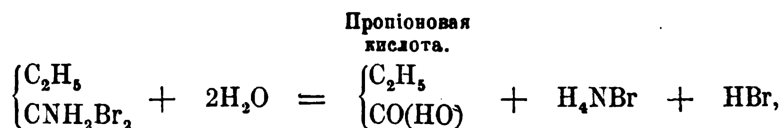
$$C_3H_5N + Br_2 = C_3H_5NBr_2.$$

Въ послѣднемъ случаѣ образуются, повидимому, соединенія галоидозамѣщенныхъ нитриловъ съ галоидоводородными кислотами:



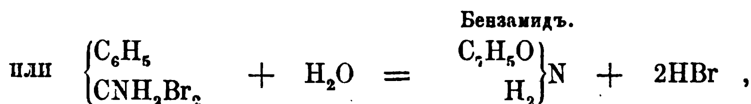
$$C_3H_5NBr_2 = \begin{cases} C_2H_4Br \\ CNHBr \end{cases};$$

соединенія нитриловъ съ галоидоводородными кислотами вступаютъ въ реакцію съ водою:



Пропіоновая кислота.

$$\begin{cases} C_2H_5 \\ CNH_2Br_2 \end{cases} + 2H_2O = \begin{cases} C_2H_5 \\ CO(HO) \end{cases} + H_4NBr + HBr,$$



Бензамидъ.

$$\text{или} \begin{cases} C_6H_5 \\ CNH_2Br_2 \end{cases} + H_2O = \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2HBr,$$

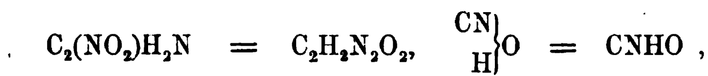
тогда какъ соединенія нитриловъ съ бромомъ при такихъ же условіяхъ даютъ кислотные амиды съ обромленнымъ радикаломъ. Нитрилы также могутъ вступать въ соединенія съ различными галоидными соединеніями металлоидовъ и металловъ.

Для нѣкоторыхъ нитриловъ — въ особенности для ацетонитрила (ціанистаго мэтила) — извѣстны охлоренныя и нитрованныя производныя: напр., трихлороуксуснокислый амміакъ, при перегонкѣ съ фосфорнымъ ангидридомъ, даетъ трехохлоренный ацетонитрилъ C_2Cl_3N. Бензонитрилъ съ азотной кислотой можетъ прямо переходить въ кристаллическій мононитробензонитрилъ. Различныя нитропроизводныя ацетонитрила получаются изъ такъ называемыхъ гремучекислой ртути и гремучекислаго серебра (Шишковъ). Оба послѣднія вещества приготовляются раствореніемъ названныхъ металловъ въ избыткѣ азотной кислоты, и нагрѣваніемъ этаго раствора съ прибавкой виннаго спирта. Они представляютъ бѣлосѣроватые, трудно растворимые, мелкіе кристаллы, разлагающіеся при нагрѣваніи, ударѣ или треніи, съ чрезвычайно сильнымъ взрывомъ. Вмѣсто ртути и серебра могутъ находиться въ гремучекислыхъ соединеніяхъ и другіе металлы; напр., при дѣйствіи мѣди и цинка на ртутное производное, получаются гремучекислая мѣдь и гремучекислый цинкъ, а при дѣйствіи на цинковое соединеніе ѣдкаго кали, магнезіи, барита, или — на серебряное соединеніе — хлористыхъ щелочныхъ металловъ, происходятъ растворимыя кристаллическія

тѣла, заключающія одновременно цинкъ или серебро и калій, барій или магній. — Всѣ эти металлическія производныя представляютъ однонитрованный ацетонитрилъ, въ которомъ водородъ замѣщенъ металломъ; напримѣръ:

$$C_2(NO_2)Ag_2N, \quad C_2(NO_2)Hg''N, \quad C_2(NO_2)AgKN \text{ и т. д.}$$

Дѣйствіемъ азотной кислоты на баритокалійное соединеніе, можно, далѣе, получить $C_2(NO_2)AgHN$, а дѣйствіемъ брома на гремучекислое серебро происходитъ $C_2(NO_2)Br_2N$. — Однонитрованный ацетонитрилъ въ самостоятельномъ видѣ не извѣстенъ; онъ былъ бы полимеренъ съ ціановой кислотой:



$$C_2(NO_2)H_2N = C_2H_2N_2O_2, \quad \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\}O = CNHO ,$$

и дѣйствительно, гремучекислые металлы разсматривались прежде съ этой точки зрѣнія, и считались не нитрованными производными, а солями особой не извѣстной въ свободномъ состояніи гремучей кислоты (которая была бы изомерна или метамерна съ извѣстной въ настоящее время диціановой кислотой $\left.\begin{matrix} C_2N_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$).

При кипяченіи гремучекислой ртути съ хлористыми или іодистыми соединеніями щелочныхъ металловъ, происходитъ кристаллическое, легко растворимое вещество, названное изоціануровой или фульминуровой кислотой $C_3H_3O_3N_3$ (Шишковъ, Liebig). Тѣло это, по эмпирической формулѣ, тоже полимерно съ ціановой кислотой, но, безъ сомнѣнія, содержитъ группу NO_2. При дѣйствіи смѣси азотной и сѣрной кислотъ, изоціануровая кислота производитъ тринитроацетонитрилъ $C_2(NO_2)_3N$, а этотъ послѣдній, съ сѣроводородомъ, даетъ тѣло, представляющее амміакальную соль двунитроацетонитрила $C_2(NO_2)_2(H_4N)N$ изъ котораго, сѣрною кислотою, выдѣляется самый двунитроацетонитрилъ. Оба нитрованные ацетонитрилы представляютъ кристаллическія, легкоплавкія тѣла. Двунитроацетонитрилъ содержится какъ кислота: его водородъ легко замѣщается металлами при дѣйствіи щелочей. Тринитроацетонитрилъ, съ водою или спиртомъ — особенно при нагрѣваніи — разлагается на углекислоту и амміакальную соль нитроформа $C(H_4N)(NO_2)_3$ (ср. § 126), изъ которой, далѣе, можетъ быть приготовленъ самый нитроформъ, и, наконецъ, нитрованіемъ нитроформа четырехнитрованный болотный газъ (Шишковъ).

ШЕСТАЯ ГРУППА.

Ціанистыя соединенія.

Общій характеръ ціанистыхъ соединеній. 270. Группа $(CN)'$ — ціанъ (синеродъ) —можетъ считаться простѣйшимъ настоящимъ представителемъ углеродистыхъ радикаловъ, въ прежнемъ смыслѣ этаго слова. Ціанъ, дѣйствительно, аналогиченъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ съ элементами, а именно — съ галоидами. Въ свободномъ или отдѣльномъ состояніи, онъ представляетъ частицу $(CN)_2 = Cy_2$, подобно частицамъ Cl_2, Br_2, и, точно также какъ галоиды, способенъ вступать въ реакціи прямо; напр., калій можетъ сгорать въ атмосферѣ ціана, производя ціанистый калій. Нѣкоторые изъ ціанистыхъ металловъ, до извѣстной степени, даже и по своимъ свойствамъ аналогичны съ галоидными соединеніями: ціанистый калій кристаллизуется въ кубахъ, подобно хлористому калію, а ціанистое серебро, также какъ и хлористое, получается въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка, нерастворимаго въ водѣ.

Примыкая такимъ образомъ къ элементамъ, ціанъ, въ то же время, способенъ давать производныя съ значительнымъ вѣсомъ частицы и, вообще, вызывать явленія весьма сложныя и характеристичныя.—Эти послѣднія отношенія условливаются многоатомностью составныхъ частей ціана и способностью его частицы разлагаться въ извѣстныхъ случаяхъ, при чемъ углеродъ ціана поступаетъ въ новую углеродистую, — а азотъ въ новую азотистую частицу. Распаденія эти совершаются преимущественно при пособіи воды, при чемъ кислородъ, или кислородъ и часть водорода даютъ, съ углемъ ціана, частицу углеродистую болѣе или менѣе окисленную, между тѣмъ какъ водородъ съ азотомъ выдѣляются въ видѣ амміака. Такой родъ превращеній сближаетъ ціанистыя соединенія съ амміакальными производными, позволяя разсматривать, напр., ціанъ какъ оксалонитрилъ, ціановодородъ — какъ формонитрилъ, ціановую кислоту (по эмпири-

ческой формулѣ) — какъ карбимидъ. Разложеніямъ этимъ отвѣчаетъ и особый родъ образованія ціанистыхъ соединеній, потерею воды изъ амміакальныхъ производныхъ; примѣромъ могутъ служить здѣсь нитрилы или также образованіе ціанистаго водорода при неполномъ сгораніи мэтиламина, при чемъ имѣетъ мѣсто реакція, противоположная реакціи образованія мэтиламина (см. § 252) изъ ціанистаго водорода (Tollens):

$$CH_5N - H_4 = CHN.$$

Какъ скоро въ частицѣ азотистаго органическаго вещества происходитъ превращеніе, при которомъ три единицы сродства, принадлежащаго паю азота, насыщаются сродствомъ одного углероднаго пая, то образующееся соединеніе является, вообще, содержащимъ ціанъ. Такое воззрѣніе, очевидно, предполагаетъ что свободная единица сродства группы $(CN)'$ принадлежитъ углю, т. е. $(CN)' = (C^{iv}N''')'$, и дѣйствительно, принимая во вниманіе возможность образованія нитриловъ двойнымъ разложеніемъ алкогольнаго галоидангидрида съ ціанистымъ металломъ, и переходя изъ нитриловъ къ кислотамъ, гдѣ всѣ паи угля несомнѣнно прямо связаны между собою — нельзя сомнѣваться, что $(CN)'$ можетъ дѣйствовать углероднымъ сродствомъ. Съ другой стороны однако же, нельзя отвергать и возможность дѣйствія, со стороны ціана, сродствомъ азотнымъ [1]). Въ этихъ случаяхъ, ціанъ могъ бы разсматриваться какъ $(CN)' = (C^{iv}N^{v})'$. Быть можетъ, этимъ и усложняется двойственное состояніе металловъ въ частицахъ нѣкоторыхъ сложныхъ ціано-металлическихъ соединеніяхъ.

Другая особенность ціана и его соединеній, ставящая ихъ среди органическихъ веществъ очень сложнаго состава, состоитъ въ существованіи полимерныхъ группъ (C_nN_n), имѣющихъ атомность = n, т. е. равняющуюся количеству паевъ ціана, изъ ко-

---

[1]) Это предположеніе пріобрѣтаетъ еще болѣе вѣроятія вслѣдствіе содержанія недавно открытыхъ, метамерныхъ съ нитрилами ціанистыхъ соединеній (см. ниже § 272a). Здѣсь слѣдуетъ замѣтить, что ціанъ, дѣйствующій азотнымъ сродствомъ, можетъ быть также разсматриваемъ, какъ соединеніе двуатомнаго углероднаго пая съ трехатомнымъ паемъ азота, т. е. какъ $(C''N''')'$ (Kolbe). Принимая эту ипотезу, надо слѣдующимъ образомъ измѣнить то, что было сказано выше относительно присутствія ціана въ частицахъ органическихъ соединеній: как ъ скоро въ частицѣ одинъ углеродный пай связанъ непосредственно не менѣе какъ двумя единицами сродства съ азотнымъ паемъ, то такая частица является содержащей ціанъ.

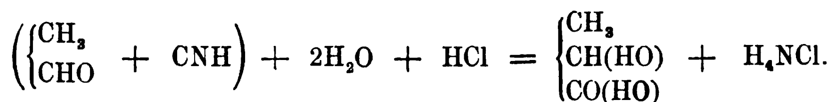
торыхъ группа произошла. Къ этой способности близко примыкаетъ другая, только что упомянутая, а именно — образованіе такихъ сложныхъ металлическихъ ціанистыхъ производныхъ, въ которыхъ часть металла находится въ состояніи совершенно отличномъ отъ состоянія другой его части (см. ниже).

Ціанъ и соединенія его съ одноатомными элементами. 271. Ціанистыя соединенія или, правильнѣе, ціанъ, въ нихъ находящійся, происходитъ не только изъ азотистыхъ органическихъ соединеній болѣе или менѣе сложныхъ, но можетъ также образоваться, при извѣстныхъ условіяхъ, прямымъ соединеніемъ угля съ азотомъ. При пропусканіи азота или атмосфернаго воздуха чрезъ раскаленную смѣсь угля съ каліемъ, или съ ѣдкимъ кали, съ углекислымъ каліемъ или съ баритомъ, получаются ціанистый калій или ціанистый барій. Безуглеродныя соединенія азота, дѣйствуя на безазотныя углеродистыя соединенія, тоже могутъ производить ціанъ: ціанистый кали образуется, напр., при вспышкѣ смѣси селитры съ солями нѣкоторыхъ органическихъ кислотъ,— при пропусканіи амміака чрезъ раскаленную смѣсь углекислаго калія съ углемъ, или при нагрѣваніи нашатыря съ тою же смѣсью, и также—при прокаливаніи азотистаго бора съ углекислымъ кали. Далѣе, при пропусканіи амміака чрезъ раскаленный уголь, или при прохожденіи смѣси амміака съ окисью углерода, сквозь раскаленную губчатую платину, образуется ціанистый аммоній. При дѣйствіи азотной кислоты на различныя органическія тѣла тоже можетъ образоваться группа CN. Вообще, ціанистыя соединенія получаются всегда, если щелочь, уголь и азотъ—свободные, или въ соединеніяхъ—встрѣчаются при высокой температурѣ.

Ціанъ свободный $C_2N_2 = (CN)_2$ (оксалонитрилъ), кромѣ происхожденія изъ щавелевокислаго амміака, получается распаденіемъ ціанистаго серебра или ціанистой ртути, при нагрѣваніи. При обыкновенной температурѣ онъ представляетъ безцвѣтный газъ съ особымъ одуряющимъ запахомъ; при—25° сгущается въ жидкость; зажженный—сгораетъ въ воздухѣ характеристическимъ лиловымъ пламенемъ. Ціанъ растворимъ нѣсколько въ водѣ; растворъ этотъ скоро разлагается, образуя преимущественно щавелевокислый амміакъ; въ присутствіи альдегида изъ него происходитъ оксамидъ (ср. § 267).—Съ сѣроводородомъ (съ одной или двумя частицами) частица ціана даетъ особыя желтыя кристаллическія соединенія.—При полученіи ціана изъ ціанистой ртути

или серебра происходитъ ещё полимерный съ ціаномъ параціанъ — бурый порошокъ, способный, при нагрѣваніи, сполна переходить въ ціанъ.

Ціановодородъ (синильная кислота, формонитрилъ, Ac. borussicum) получается обыкновенно двойнымъ разложеніемъ ціанистыхъ щелочныхъ металловъ, или ихъ двойныхъ солей, съ кислотами соляной или сѣрной. Ціановодородъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при + 26°,5, застывающую при — 15°, способную смѣшиваться съ водою во всѣхъ пропорціяхъ. Запахъ его, въ сильно разведенномъ состояніи, напоминаетъ горькій миндаль, въ болѣе концентрированномъ—онъ удушливъ, непріятенъ и характеристиченъ. Ціановодородъ способенъ горѣть фіолетовымъ пламенемъ; какъ въ жидкомъ, такъ и въ газообразномъ видѣ, онъ обнаруживаетъ страшную ядовитость. Ціановодородъ очень непостояненъ: въ сухомъ видѣ скоро разлагается на амміакъ и бурое порошковатое вещество (азульмовую кислоту), составъ котораго мало извѣстенъ; съ концентрированной соляной кислотой даетъ тотчасъ нашатырь и муравейную кислоту; въ водномъ растворѣ, синильная кислота превращается частью въ муравейнокислый амміакъ. Щелочи способствуютъ этому превращенію, а прибавка кислотъ его замедляетъ. Съ хлоро-, бромо- и іодо-водородомъ, хлористымъ ацетиломъ и различными хлористыми металлами, ціановодородъ способенъ давать кристаллическія соединенія (Gautier, Gal). Соединенія эти могутъ быть разсматриваемы какъ представляющія типъ нашатыря (ср. § 269). Съ уксуснымъ альдегидомъ синильная кислота даетъ соединеніе (изомерное съ ціангидриномъ этилен-гликола), въ видѣ густой жидкости (Simpson и Gautier), которая при нагрѣваніи снова распадается на альдегидъ и ціановодородъ, а при обработкѣ соляной кислотой даетъ этилидено-молочную кислоту (ср. § 179):



$$\left(\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases} + CNH\right) + 2H_2O + HCl = \begin{cases}CH_3\\CH(HO)\\CO(HO)\end{cases} + H_4NCl.$$

Вступая въ двойное разложеніе съ металлическими окислами, ціановодородъ производитъ ціанистые металлы. При дѣйствіи хлора въ низкой температурѣ, изъ него происходитъ особое тѣло $C_3N_3Cl_2H = (CN)_3Cl_2H$, которое, по своему эмпирическому составу, можетъ быть разсматриваемо какъ продуктъ охлоренія утроенной частицы ціановодорода.

Ціанъ не можетъ прямо соединяться съ галоидами, но такія соединенія происходятъ при вліяніи галоидовъ на нѣкоторыя ціанистыя соединенія. Формулѣ CNCl отвѣчаютъ два тѣла—одно газообразное при обыкновенной температурѣ, другое — жидкое. **Газообразный хлористый ціанъ** получается дѣйствіемъ хлора на слабую синильную кислоту, — на растворъ ціанистой ртути, или ціанистаго калія ($KCy + Cl_2 = CyCl + KCl$). По даннымъ Serrulas, онъ кипитъ около + 12°, и застываетъ при — 18° [1]. **Жидкій хлористый ціанъ** происходитъ при дѣйствіи окиси ртути на только что упомянутое тѣло $(CN)_3Cl_2H$; онъ образуется также при дѣйствіи хлора на смѣсь 1 части безводной синильной кислоты съ 5 ч. воды (Gautier). Онъ кипитъ при + 15°,5 и застываетъ при — 6°. Оба эти вещества могутъ переходить, утрояясь, въ **твердый хлористый ціанъ** $C_3N_3Cl_3 = (CN)_3Cl_3$. Послѣдній получается также вліяніемъ хлора на сухую синильную кислоту при содѣйствіи солнечнаго свѣта (Serrulas), или пропусканіемъ хлора чрезъ смѣсь синильной кислоты съ безводнымъ эфиромъ (Gautier). За равенство частицы газообразнаго и жидкаго хлористыхъ ціановъ ручается удѣльный вѣсъ газа этихъ веществъ (Wurtz, Salet). Хлористый ціанъ является хлорангидридомъ ціановой кислоты $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$, а твердый — хлорангидридомъ ціануровой кислоты $\left.\begin{matrix}(CN)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$; съ ѣдкимъ кали, первый даетъ ціанокислый и хлористый калій, а второй—ціанурокислый и хлористый калій. Соотвѣтственно этому превращенію, и при кипяченіи съ водою, получаются изъ твердаго хлористаго ціана ціануровая кислота и хлороводородъ, а съ другой стороны, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на ціануровую кислоту, образуется твердый хлористый ціанъ. Вѣсъ частицы **бромистаго и іодистаго ціана** не извѣстенъ. Оба они кристалличны и происходятъ дѣйствіемъ галоидовъ на ціанистые металлы; бромистый ціанъ плавится при + 4° и улетучивается при + 15°, а іодистый улетаетъ при + 45°. Съ ѣдкимъ кали вещества эти даютъ не ціанокислый, а ціанистый калій, производя въ то же время, кромѣ бромистаго или іодистаго калія, бромокислую или іоднокислую соль.

---

[1]) По предположенію Gautier, газообразный хлористый ціанъ представляетъ, быть можетъ, только парообразное состояніе жидкаго.

Ціанистые металлы. 272. Соединенія ціана съ различными металлами обладаютъ весьма различнымъ постоянствомъ: одни изъ нихъ (ціанистые щелочные металлы) легко разлагаются кислотами, выдѣляя ціановодородъ; другіе противустоятъ этому разложенію; въ однихъ — присутствіе опредѣленнаго металла легко можетъ быть обнаружено обыкновенными реагентами, въ другихъ — находящійся металлъ не даетъ своихъ характеристическихъ реакцій до тѣхъ поръ, пока частица не разрушена (напр., сильнымъ прокаливаніемъ и т. п., ср. § 269). Ціанистые металлы легко соединяются между собою (преимущественно — щелочные съ тяжелыми), производя опредѣленныя двойныя соли Различное постоянство ціанистыхъ металловъ выражается и въ этихъ двойныхъ соляхъ: однѣ изъ нихъ кислотами сполна разлагаются, выдѣляя весь ціанъ въ видѣ ціановодорода, другія выдѣляютъ одинъ изъ ціанистыхъ металловъ, третьи, не разрушаясь, только вымѣниваютъ на водородъ свой щелочной металлъ. Тѣла послѣдняго рода могутъ входить легко въ обмѣнное разложеніе и съ различными солями, при чемъ щелочный металлъ ціанистаго соединенія замѣщается металломъ взятой соли.—Вообще, слѣдовательно, при этихъ обмѣнныхъ разложеніяхъ, одинъ изъ металловъ двойной ціанистой соли и весь ея ціанъ переносятся въ новыя частицы, т. е. группы, состоящія изъ металла и ціана, какъ бы играютъ роль особыхъ сложныхъ радикаловъ. Таковы будутъ, напр., группы, извѣстныя подъ именемъ ферроціана и феррицiана. Замѣчательно, что соли этихъ и подобныхъ группъ не ядовиты, между тѣмъ какъ ціанистые металлы, сполна и легко разлагаемые кислотами, ядовиты почти на столько же, какъ и ціановодородъ.

Впрочемъ, различное содержаніе металловъ, находящихся въ двойныхъ ціанистыхъ соляхъ, едва ли можно объяснить однимъ вліяніемъ натуры этихъ металловъ: есть случаи, гдѣ въ соли находится одинъ только металлъ, и одна часть его вымѣнивается легко, другая вовсе не способна подвергаться обмѣнному разложенію (см. ниже въ этомъ § и ср. § 270).

Примѣромъ простыхъ ціанистыхъ металловъ могутъ служить ціанистый калій, ціанистая ртуть, ціанистое серебро и проч. Соединенія ціанистой ртути и ціанистаго серебра съ ціанистыми щелочными металлами, напр., $HgCy_2 + KCy$, $AgCy + KCy$ — тѣла легко растворимыя и кристаллизующіяся, принадлежатъ къ числу двойныхъ солей, сполна разлагаемыхъ соляной кислотой,

между тѣмъ какъ, напр., азотная кислота, въ холодѣ, выдѣляетъ изъ нихъ $HgCy_2$ и $AgCy$, т. е. разлагаетъ только одну изъ составныхъ частей двойной соли — ціанистый калій.

Двойныхъ ціанистыхъ солей, въ которыхъ можетъ быть принимаема за радикалъ группа, состоящая изъ ціана и металла, извѣстно довольно много. Въ металло-содержащемъ радикалѣ такихъ солей можетъ заключаться кобальтъ [1], хромъ, марганецъ, платина и пр., но особенно видное мѣсто занимаютъ между ними: **ферроціанистый калій** (**желѣзисто-синеродистый калій, желтая кровяная соль, желтое синь-кали**, Kali borrussicum flavum [2]) и **феррціанистый калій** (**желѣзо-синеродистый калій, красная кровяная соль**). Принимая желѣзо $Fe = 56$ какъ двуатомное (Fe'') въ закисномъ состояніи, и какъ трехатомное (Fe''') въ окисномъ — составъ этихъ солей выразится слѣдующими фоумулами:

Желтая соль.

$$(CN)_6Fe''K_4 \quad = \quad Fe''Cy_2 \quad + \quad 4KCy$$

Красная соль.

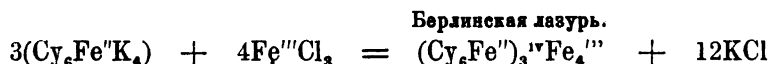
$$(CN)_6Fe'''K_3 \quad = \quad Fe'''Cy_3 \quad + \quad 3KCy.$$

Онѣ могутъ быть разсматриваемы какъ соединенія полимерной съ ціаномъ шестиатомной группы $(C_6N_6)^{vi}$ съ желѣзомъ окиснымъ или закиснымъ и съ каліемъ: при чемъ ферроціанъ становится четырехатомнымъ $[(C_6N_6)^{vi}Fe'']^{iv}$, а ферриціанъ трехатомнымъ $[(C_6N_6)^{vi}Fe''']'''$ радикалами. Окисляющія вліянія легко переводятъ желтую соль въ красную, возстановляющіе реагенты — особенно въ щелочныхъ растворахъ — условливаютъ обратное превращеніе; кислоты замѣщаютъ въ этихъ соляхъ калій водородомъ, производя кристаллическія, такъ называемыя **ферроціановодородную** и **ферриціановодородную** кислоты. Съ солями различныхъ металловъ, кровяныя соли вступаютъ въ двойное разложеніе, обмѣнивая свой калій на эквивалентное количество другаго металла. Такой обмѣнъ можетъ происходить и съ солями желѣза: желтое синь-кали съ солями окиснаго желѣза—,

[1]) Никкель, однако же, не даетъ соединенія съ подобнымъ характеромъ: двойная соль ціанистаго никкеля съ ціанистымъ каліемъ выдѣляетъ, при дѣйствіи кислотъ, ціанистый никкель. На этомъ основанъ способъ отдѣленія никкеля отъ кобальта.

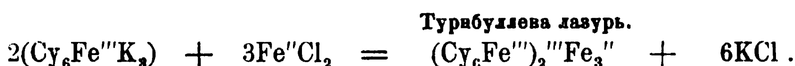
[2]) Желтое синь-кали составляетъ обыкновенный матеріалъ для приготовленія всѣхъ ціанистыхъ соединеній. Въ кристаллизованномъ состояніи оно содержитъ три частицы кристаллизаціонной воды.

а красное синь-кали съ солями закиснаго желѣза—даютъ темно-синіе осадки. Первый изъ нихъ—берлинская лазурь — представляетъ ферроціанистое окисное желѣзо, а второй — турнбуллева лазурь — феррицiанистое закисное желѣзо:



Берлинская лазурь.

$$3(Cy_6Fe''K_4) + 4Fe'''Cl_3 = (Cy_6Fe'')_3{}^{IV}Fe_4{}''' + 12KCl$$

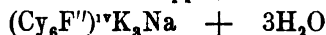


Турнбуллева лазурь.

$$2(Cy_6Fe'''K_3) + 3Fe''Cl_2 = (Cy_6Fe''')_2{}'''Fe_3{}'' + 6KCl\ .$$

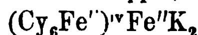
При дѣйствіи ѣдкаго кали, обѣ лазури выдѣляютъ то желѣзо, которое вошло въ нихъ на мѣсто калія, и снова превращаются въ соотвѣтствующія кровяныя соли (ср. выше въ этомъ § и § 270). Извѣстно также не мало веществъ, представляющихъ соединеніе ферро — или феррицiана съ нѣсколькими металлами разомъ. Нѣкоторыя изъ этихъ соединеній указываютъ въ особенности на то, что частица кровяныхъ солей имѣетъ по меньшей мѣрѣ ту величину, какая выражена приведенными формулами. Изъ числа этихъ смѣшанныхъ случаевъ достаточно указать на слѣдующіе:

Натронно-калійная ферроціанистая соль.



$$(Cy_6F'')^{IV}K_3Na + 3H_2O$$

Желѣзисто-калійная ферроціанистая соль.



$$(Cy_6Fe'')^{IV}Fe''K_2$$

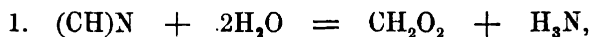
Желѣзисто-желѣзная ферроціанистая соль (Пелузова зелень).

$$(Cy_6Fe''')_6{}'''Fe_4{}'''Fe_3{}''\ .$$

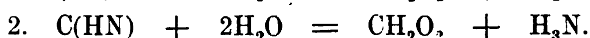
Обработка желтой кровяной соли азотной кислотой (Playfair), или красной кровяной соли азотноватымъ ангидридомъ (Bunge, Hadow) даетъ начало особому роду солей нитрозоферроціанистыхъ или нитропруссидныхъ, отличающихся характеристичною способностью производить яркое фіолетовое, скоропроходящее окрашеніе съ растворимыми сѣрнистыми металлами. Составъ наиболѣе извѣстной изъ этихъ солей — нитропруссиднаго натрія — отвѣчаетъ, повидимому, простѣйшей формулѣ: $Cy_5Fe'''(NO)Na_2 + 2H_2O$. Она представляетъ красные, легко растворимые кристаллы.

Ціанистыя соединенія углеродистыхъ радикаловъ. 272a. Прямая взаимная связь всѣхъ паевъ угля въ частицѣ является характеристичной для ціанистыхъ соединеній алкогольныхъ радикаловъ, описанныхъ выше подъ именемъ нитриловъ. Этотъ признакъ, однако же, не прилагается, конечно, къ простѣйшему нитрилу, ціаново-

дороду, въ составъ котораго входитъ только одинъ пай угля, именно уголь ціана, и пай водорода — вмѣсто алкогольнаго радикала. Будетъ ли въ частицѣ ціановодорода ціанъ соединенъ съ водородомъ при помощи углероднаго или азотнаго сродства, реакція присоединенія воды останется одинаково легко понятной:

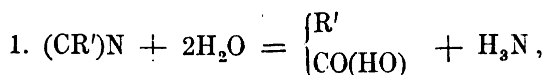


$$1.\quad (CH)N + 2H_2O = CH_2O_2 + H_3N,$$

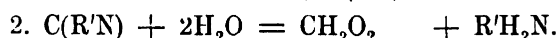


$$2.\quad C(HN) + 2H_2O = CH_2O_2 + H_3N.$$

Первое изъ этихъ двухъ уравненій показываетъ, что весь водородъ образующагося амміака берется изъ воды, а второе указываетъ на то, что одинъ пай водорода происходитъ отъ самой синильной кислоты. При болѣе сложныхъ ціанистыхъ соединеніяхъ, въ которыхъ, вмѣсто водорода синильной кислоты, стоитъ алкогольный радикалъ, продукты реакціи съ водою, очевидно, должны быть различны, смотря по строенію ціанистаго соединенія и по направленію реакціи, отвѣчающему этому строенію (A. W. Hofmann):

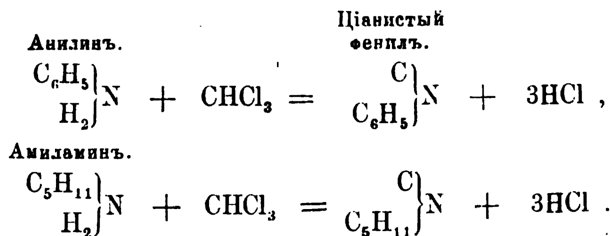


$$1.\quad (CR')N + 2H_2O = \left\{\begin{matrix} R' \\ CO(HO) \end{matrix}\right. + H_3N,$$



$$2.\quad C(R'N) + 2H_2O = CH_2O_2 + R'H_2N.$$

Въ самомъ дѣлѣ, нитрилы претерпѣваютъ превращеніе, отвѣчающее первому уравненію, но открыты также и такія метамерныя съ нитрилами ціанистыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ, превращеніе которыхъ протекаетъ согласно второму уравненію, и въ которыхъ, такимъ образомъ, надо разсматривать ціанъ соединеннымъ съ алкогольнымъ радикаломъ при помощи азотнаго сродства. — Эти ціанистыя соединенія могутъ быть получены перегонкой аминовъ съ хлороформомъ и растворомъ ѣдкаго кали (A. W. Hofmann); напримѣръ:



Анилинъ. — Ціанистый фенилъ.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N + CHCl_3 = \left.\begin{matrix} C \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}N + 3HCl,$$

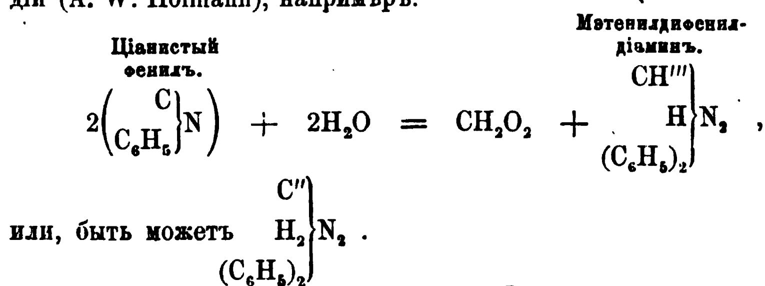
Амиламинъ.

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H_2 \end{matrix}\right\}N + CHCl_3 = \left.\begin{matrix} C \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}N + 3HCl.$$

Они образуются также двойнымъ разложеніемъ іодангидридовъ алкоголей съ ціанистымъ серебромъ (Gautier, A. W. Hofmann). Этимъ послѣднимъ способомъ были получены (Gautier)

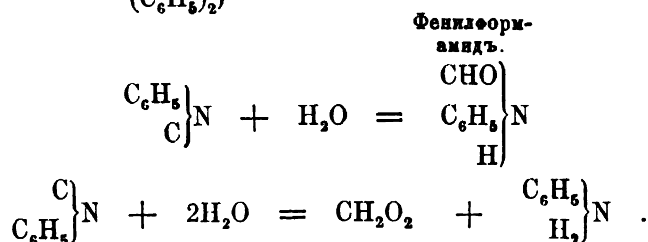
ціанистые мэтилъ и этилъ, а также, повидимому, можетъ образоваться этимъ путемъ и ціанистый аллилъ. Эти новыя ціанистыя соединенія, повидимому, образуются постоянно въ бо̀льшемъ или меньшемъ количествѣ, вмѣстѣ съ нитрилами, также и при другихъ двойныхъ разложеніяхъ, при дѣйствіи іодюровъ алкоголей на ціанистый калій и при перегонкѣ ціанистаго калія съ солями эфиросѣрныхъ кислотъ.

Разсматриваемыя ціанистыя соединенія представляютъ маслообразныя жидкости съ невыносимо противнымъ запахомъ. Ихъ пары производятъ удушье, подобно синильной кислотѣ [1]). Температура кипѣнія ихъ, повидимому, лежитъ, вообще, нѣсколько ниже температуры кипѣнія соотвѣтствующихъ метамерныхъ нитриловъ. Съ ціанистыми металлами и именно съ ціанистымъ серебромъ, также какъ и съ іодистымъ серебромъ, они способны вступать въ соединенія. Выше упомянутое превращеніе ихъ, состоящее въ присоединеніи элементовъ воды, легко происходитъ при содѣйствіи кислотъ; однако, здѣсь не всегда тотчасъ же образуется муравейная кислота и соотвѣтствующій моноаминъ, но реакція можетъ переходить и черезъ нѣкоторыя промежуточныя стадіи (A. W. Hofmann); напримѣръ:



$$2\left(\begin{matrix}C\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}N\right) + 2H_2O = CH_2O_2 + \left.\begin{matrix}CH'''\\H\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2 ,$$

или, быть можетъ $\left.\begin{matrix}C''\\H_2\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$.



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$$

$$\left.\begin{matrix}C\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = CH_2O_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N .$$

Вопросъ о томъ, является ли уголь ціана въ новыхъ ціанистыхъ соединеніяхъ четырехатомнымъ, а азотъ пяти-атомнымъ

[1]) Если судить по этому сходству, то можно думать, что водородный пай въ ціановодородѣ связанъ скорѣе съ азотомъ, чѣмъ съ углемъ. Въ этомъ случаѣ ціановодородъ является, какъ будто, болѣе аналогомъ новыхъ ціанистыхъ соединеній, чѣмъ нитриловъ.

(Gautier), или уголь двуатомнымъ, а азотъ трехатомнымъ (Kolbe) (ср. § 270 въ примѣч.), требуетъ еще разъясненія.

272b. Къ описаннымъ ціанистымъ соединеніямъ приближаются нѣкоторыя другія соединенія ціана съ различными углеродистыми группами; вопросъ о томъ, соединенъ ли въ нихъ ціанъ своимъ углероднымъ или азотнымъ сродствомъ, долженъ, однако, пока еще считаться открытымъ. Эти соединенія получаются, вообще, двойными разложеніями.—Хлористый ацетилъ, при нагрѣваніи съ ціанистымъ серебромъ, производитъ ціанистый ацетилъ $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO(CN) \end{matrix}\right.$, жидкость, кипящую около 93° (Hübner). Съ водою и щелочами вещество это даетъ, подобно галоидангидридамъ, уксусную кислоту и ціановодородъ. При сохраненіи, и особенно въ присутствіи сухого ѣдкаго кали, ціанистый ацетилъ удвояется и даетъ полимеръ, диціандіацетилъ, кристаллическое тѣло, кипящее около 208°. — Дѣйствуя обромленнымъ бромацетиломъ на ціанистое серебро, можно получить два изомера (ср. § 226) $\left\{\begin{matrix} CH_2(CN) \\ COBr \end{matrix}\right.$ и $\left\{\begin{matrix} CH_2Br \\ CO(CN) \end{matrix}\right.$ (Hübner). Оба эти соединенія кристалличны; первое изъ нихъ гораздо труднѣе втораго растворяется въ эфирѣ, и со щелочами даетъ амміакъ и малоновую кислоту (ср. § 184), между тѣмъ какъ второе, теряя ціанъ въ видѣ ціановодорода, производитъ бромоуксусную кислоту. Между содержаніемъ ціана, соединеннаго съ остаткомъ CH_2 группы $\left(\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right.\right)$, и ціана, соединеннаго съ остаткомъ CO той же группы, существуетъ, слѣдовательно, рѣзкая разница; первый относится къ реагентамъ, какъ ціанъ нитриловъ (и, слѣдовательно, соединенъ, по всей вѣроятности, углероднымъ сродствомъ), второй содержится подобно галоидамъ кислотныхъ галоидангидридовъ. Примѣромъ ціанистыхъ соединеній, содержащихъ и водяной остатокъ, могутъ служить ціангидринъ гликола, ціаноуксусная и ціанопропіоновая кислоты, вещества интересныя по превращеніямъ, но почти не извѣстныя въ чистомъ видѣ (ср. §§ 179 и 184).

273. Простѣйшему кислородному соединенію ціана — ціановой кислотѣ $\left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\}O$ — отвѣчаетъ нѣсколько полимеровъ: диціановая кислота $\left.\begin{matrix} C_2N_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$, триціановая или ціануровая

кислота — $\left.\begin{matrix}C_3N_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ и ціамелидъ съ неизвѣстной (но, вѣроятно, высокой) частицей. Первое изъ этихъ тѣлъ весьма непостоянно и легко переходитъ въ одно изъ двухъ послѣднихъ. Наоборотъ, всѣ полимеры, при нагрѣваніи, даютъ ціановую кислоту, и на этомъ основывается способъ ея полученія. Кромѣ того, ціамелидъ можетъ быть превращенъ въ ціануровую кислоту, если его нагрѣвать съ крѣпкой сѣрной кислотой. Ціановая кислота жидка, летуча и обладаетъ особымъ острымъ запахомъ, похожимъ на уксусный. Собранная въ сильно охлажденномъ пріемникѣ, она, какъ только температура нѣсколько повысится, начинаетъ мутиться, выдѣлять теплоту, кипѣть и переходитъ въ ціамелидъ — бѣлую, аморфную, нерастворимую массу, похожую на фарфоръ. Присоединяя элементы воды, ціановая кислота даетъ углекислоту и амміакъ (ср. § 268). — Диціановая кислота (ср. § 269), представляющая безцвѣтные кристаллы, получается дѣйствіемъ азотистой кислоты на ціанокарбамидъ $\left.\begin{matrix}CN\\CO\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, происходящій въ реакціи іодистаго ціана на мочевину (Poensgen). Ціануровая кислота, кромѣ образованія изъ твердаго хлористаго ціана (ср. § 270) и ціамелида, можетъ получаться превращеніемъ ціановой кислоты въ моментъ ея выдѣленія изъ солей; она находится также между продуктами, происходящими при нагрѣваніи мочевой кислоты, мочевины и ея хлороводородной соли. Далѣе, ціануровая кислота происходитъ дѣйствіемъ хлора на расплавленную мочевину.

Соли ціановой кислоты легко образуются окисленіемъ ціанистыхъ металловъ; ціанистый калій служитъ (при высокой температурѣ) сильно возстановляющимъ реагентомъ, вслѣдствіе стремленія своего переходить въ ціанокислую соль. При дѣйствіи кислотъ, изъ ціанокислыхъ солей могутъ иногда выдѣляться слѣды ціановой кислоты, обнаруживающіеся запахомъ, въ то же время получается или ціануровая кислота, или ціамелидъ, или (если въ реакціи участвуетъ вода) углекислота и амміакъ. — Содержась въ однихъ случаяхъ, какъ особое ціанистое соединеніе, въ другихъ — какъ карбимидъ, ціановая кислота, повидимому, легко можетъ измѣнять свое строеніе (ср. § 268), и замѣчательно, что существуютъ дѣйствительно этило-замѣщенныя производныя, изо-

*

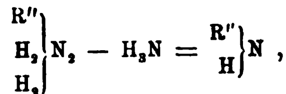
мерныя между собою и отвѣчающія, быть можетъ, обоимъ этимъ случаямъ. Такъ называемый ціанокислый этилъ, жидкій и летучій, получаемый перегонкой смѣси ціанокислаго и этилосѣрнокислаго калія, обладаетъ способностью образовать жидкія соединенія съ HCl, HBr (Gal), и со щелочами даетъ углекислоту и этиламинъ (см. § 253), а изомерное съ нимъ нелетучее тѣло ціанэтолинъ, приготовляемое дѣйствіемъ хлористаго ціана на этилалкоголятъ натрія, производитъ съ ѣдкимъ кали алкоголь и ціанокислый калій, переходящій тутъ же въ углекислую соль, а съ хлороводородомъ — хлористый этилъ и ціануровую кислоту (Gal). Поэтому есть вѣроятность, что тѣло, извѣстное подъ именемъ ціанокислаго этила [1]), имѣетъ строеніе $\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ т. е. представляетъ этил-карбимидъ, а ціанэтолинъ, заключая, напротивъ, этилъ связанный съ ціанистой группой не азотомъ, а кислородомъ — будетъ настоящимъ сложнымъ эфиромъ ціановой кислоты.

Соотвѣтственно образованію этихъ эфировъ, происходящихъ отъ ціановой кислоты и представляющихъ замѣщенные карбимиды, могутъ, при помощи ея, получаться и тѣла болѣе сложныя, которыя однако, въ то же время будутъ представлять амміакальныя производныя углекислоты. Таковы соединенія, извѣстныя подъ названіемъ аллофановыхъ эфировъ и солей и тригеновой кислоты. Аллофановые эфиры происходятъ при дѣйствіи паровъ ціановой кислоты на алкоголи, а тригеновая кислота — при дѣйствіи тѣхъ же паровъ на альдегидъ. Всѣ тѣла эти находятся, повидимому, въ близкомъ отношеніи къ біурету (см. § 259): тригеновая кислота представляетъ біуретъ, гдѣ H_2 замѣщены альдегидной группой C_2H_4, а аллофановыя соединенія — біуретъ, заключающій замѣщенный водяной остатокъ, вмѣсто одного изъ остатковъ амміакальныхъ [2]):

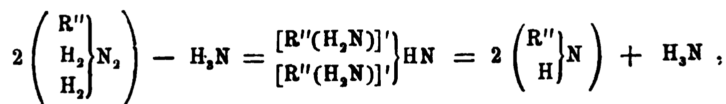
---

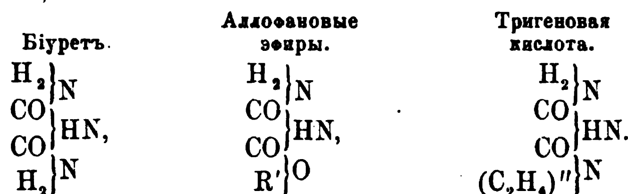
[1]) Другія вещества, считаемыя эфирами ціановой кислоты (ціанокислые — мэтилъ, фенилъ, нафтилъ), по свойствамъ, аналогичны съ этимъ этильнымъ соединеніемъ.

[2]) Такъ какъ переходъ отъ амида двуатомной кислоты къ имиду выражается уравненіемъ:



а такое тѣло, какъ біуретъ, стоитъ между амидомъ (ср. § 259) и имидомъ:

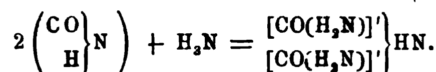




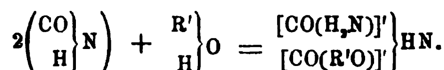
При помощи радикаловъ многоатомныхъ могутъ происходить аллофановыя соединенія болѣе сложныя; напр., при дѣйствіи ціано-

---

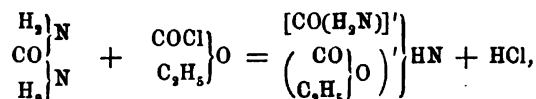
то можно ожидать, что ціановая кислота, которая содержится какъ карбимидъ и съ H_3N способна давать карбамидъ (мочевину), можетъ, при извѣстныхъ условіяхъ, также превращаться и въ біуретъ:



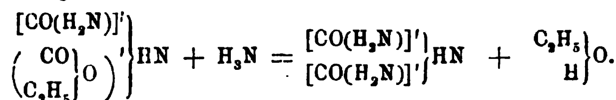
Такая реакція вполнѣ соотвѣтствовала бы образованію аллофановаго эфира:



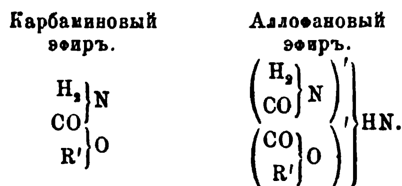
Близкое соотношеніе между мочевиной и аллофановыми эфирами съ одной стороны и между этими послѣдними и біуретомъ — съ другой, теперь доказано даже фактически; при нагрѣваніи хлороугольнаго этила съ мочевиной образуется аллофановый этилъ (Wilm и Wischin):



а при дѣйствіи амміака на аллофанокислый этилъ происходитъ біуретъ въ силу реакціи, которая соотвѣтствуетъ общему способу образованія амидовъ (Huppert и Dogiel):

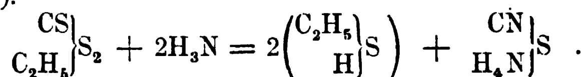


Поэтому біуретъ можно разсматривать, какъ амидъ аллофановой кислоты (Erlenmeyer). Аллофановые эфиры, въ свой чередъ, могутъ быть разсматриваемы за карбаминовые эфиры, въ которые, вмѣсто амміакальнаго остатка $(H_2N)'$, вступилъ остатокъ мочевины $\left(\begin{matrix} H_2\}N \\ CO\} \\ H\}N \end{matrix}\right)'$ (Kolbe):



вой кислоты на этилен-гликолъ, образуется, напр., эфиръ, соотвѣтствующій выше приведенной формулѣ, но гдѣ $R' = \left(\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O\Big)'$ (Baeyer), а въ реакціи ціанокислаго калія на однохлороуксуснокислый этилъ получается аллофановое соединеніе, гдѣ $R' = \left(\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\Big)'$ (Зайцевъ 2-й).

Ціановой кислотѣ отвѣчаетъ тіо-производное, извѣстное подъ именемъ сѣроціановодородной или родановодородной кислоты $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S$. — Металлическія производныя этаго тѣла — аналоги ціанокислыхъ солей—получаются прямымъ присоединеніемъ сѣры къ ціанистому металлу, или взаимнодѣйствіемъ ціанистыхъ и сѣрнистыхъ соединеній. Такимъ образомъ ціанистый калій (или также и желтое синь-кали, дающее, при накаливаніи, ціанистый калій), при плавленіи съ сѣрою, производитъ сѣроціанистый или роданистый калій $\left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}S$ — легко растворимое тѣло, кристаллизующееся въ безцвѣтныхъ призмахъ. Роданистый аммоній $\left.\begin{matrix}CN\\H_4N\end{matrix}\right\}S$ (ср. § 266) получается при дѣйствіи синильной кислоты на сѣрнистый аммоній и происходитъ также въ реакціи амміака на тритіо-углекислый эфиръ, при чемъ образуется вмѣстѣ меркаптанъ (Husemann):



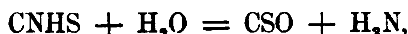
$$\left.\begin{matrix}CS\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2H_3N = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right) + \left.\begin{matrix}CN\\H_4N\end{matrix}\right\}S\ .$$

Отъ сѣроціанистаго калія, двойными разложеніями, можно переходить къ другимъ роданистымъ металламъ, изъ которыхъ соединеніе окиснаго желѣза отличается темно-кровяно-краснымъ, почти чернымъ цвѣтомъ. Кислоты выдѣляютъ изъ роданистыхъ

Однако, пока не принимается никакого различія въ способѣ дѣйствія отдѣльныхъ единицъ сродства многоатомнаго пая, до тѣхъ поръ химическое строеніе и отношенія, выражаемыя этимъ взглядомъ, также мало отличаются отъ того строенія и отношеній,—которыя изображаются данными въ текстѣ структурными формулами біурета и аллофановаго эфира,—какъ и разсматриваніе мочевины за карбамидъ $\begin{matrix}H_2\}N\\CO\\H_2\}N\end{matrix}$, или за амидъ карбаминовой кислоты $\left.\begin{matrix}[CO(H_2N)]'\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

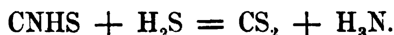
металловъ кислоту $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S$, представляющую безцвѣтную жидкость, съ запахомъ, похожимъ на уксусный. Въ сухомъ видѣ, родановодородная кислота легко разлагается на такъ называемую ксантано-водородную кислоту $CNHS_3 =$ (вѣроятно) $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}(S_3)''$ и на ціановодородъ.

Совершенно также, какъ ціановая кислота съ водою превращается въ углекислоту и амміакъ, родановая кислота, при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ, можетъ давать сѣроокись углерода [1]) и амміакъ (C. Than):



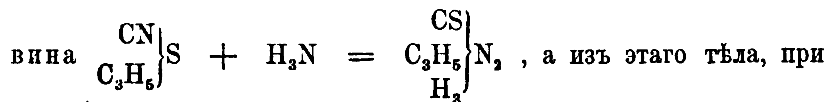
$$CNHS + H_2O = CSO + H_3N,$$

а съ сѣроводородомъ реакція идетъ по уравненію:



$$CNHS + H_2S = CS_2 + H_3N.$$

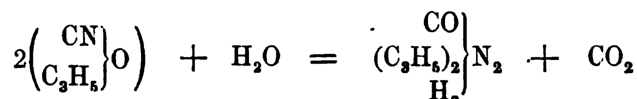
Превращеніе сѣроціанистыхъ металловъ — въ особенности при нагрѣваніи — даетъ начало новымъ сложнымъ тѣламъ (меламу, меллону и проч.), принадлежащимъ, повидимому, къ числу амміакальныхъ производныхъ ціана (см. слѣд. §). Перегонкой сѣроціанистаго калія съ эфиросѣрнокислыми солями, или посредствомъ другихъ двойныхъ разложеній, получаются жидкіе сильно пахнущіе сѣроціановые эфиры. Изъ нихъ, сѣроціановый (или роданистый) аллилъ встрѣчается въ природѣ, въ различныхъ растеніяхъ (преимущественно — въ семействѣ крестоцвѣтныхъ), и составляетъ главную часть летучаго горчичнаго масла, образующагося распаденіемъ особаго, сложнаго, глюкозиднаго производнаго (миронокислаго калія), находящагося въ сѣменахъ горчицы. Дѣйствіе амміака на сѣроціанистый аллилъ ведетъ къ образованію особыхъ замѣщенныхъ мочевинъ: прямымъ соединеніемъ обоихъ тѣлъ происходитъ тіосиннаминъ или аллил-тіомочевина



$\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S + H_3N = \left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, а изъ этаго тѣла, при

[1]) Сѣроокись углерода (тіопроизводное угольнаго ангидрида) открыта недавно Than'омъ. Кромѣ упомянутаго выше способа образованія, она можетъ происходить также прямымъ соединеніемъ окиси углерода съ парами сѣры; при болѣе высокой температурѣ, она, однако, распадается опять на S и CO. Сѣроокись углерода представляетъ горючій газъ; съ водою она разлагается постепенно на углекислоту и сѣроводородъ.

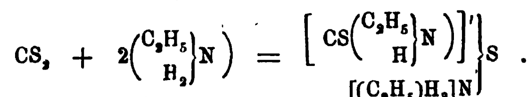
дѣйствіи гидратной окиси свинца, происходитъ, вслѣдствіе выдѣленія H_2S, синнаминъ или аллилоціанамидъ $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}N$. Съ другой стороны, вліяніемъ гидратной окиси свинца на сѣроціанистый аллилъ, образуется синаполинъ, получаемый также дѣйствіемъ воды на ціанокислый аллилъ:



$$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O\right) + H_2O = \left.\begin{matrix}CO\\(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + CO_2$$

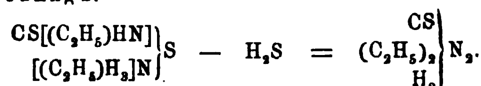
и представляющій ни что иное какъ двуаллило-мочевину *).

*) Существуетъ два между собою метамерныхъ ряда соединеній сѣроціана съ алкогольными радикалами. Въ тѣхъ изъ нихъ, которыя получаются двойнымъ разложеніемъ эѳиросѣрнокислыхъ солей съ роданистымъ каліемъ, ціанъ, очевидно, соединенъ съ алкогольнымъ радикаломъ посредствомъ пая сѣры. Сюда относится бывшій извѣстнымъ и прежде сѣроціановый или роданистый этилъ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S$, представляющій настоящій тіо-эѳиръ и отвѣчающій настоящему ціанокислому этильному эѳиру — ціанэтолину $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}O$ (см. стр. 596). Недавно открытое соединеніе сѣроціана съ этиломъ имѣетъ, напротивъ того, по всей вѣроятности, строеніе $\left.\begin{matrix}CS\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$; это — этилтіокарбимидъ, отвѣчающій, такъ называемому (хотя и неправильно), ціанокислому этилу $\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ (см. стр. 596). При взаимодѣйствіи этиламина съ углесѣрой происходитъ этилосульѳокарбаминокислый этиламинъ:



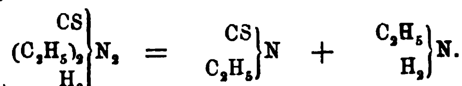
$$CS_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix}\left[CS\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)\right]'\\ [(C_2H_5)H_3]N\end{matrix}\right\}S\ .$$

При продолжительномъ нагрѣваніи эта соль выдѣляетъ сѣроводородъ и даетъ діэтилтіокарбамидъ:



$$\left.\begin{matrix}CS[(C_2H_5)HN]\\ [(C_2H_5)H_3]N\end{matrix}\right\}S - H_2S = \left.\begin{matrix}CS\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Діэтилтіокарбамидъ (діэтилтіомочевина), при перегонкѣ съ ѳосѳорнымъ ангидридомъ, расщепляется на этиламинъ и этилтіокарбимидъ (этильное горчичное масло):



$$\left.\begin{matrix}CS\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}CS\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Этильное горчичное масло обладаетъ точкою кипѣнія болѣе низкою, чѣмъ его метамеръ—роданистый этилъ; по запаху, дѣйствію на кожу и отношенію

Ангидрида ціановой кислоты не извѣстно, но для сѣроціановой кислоты существуетъ соотвѣтствующій тіо-ангидридъ $\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}S$ — **сѣрнистый ціанъ**, происходящій при дѣйствіи іодистаго ціана на роданистое серебро, и представляющій безцвѣтное кристаллическое, летучее тѣло [1]).

Амміакальныя производныя ціана. 274. Подобно другимъ углеродистымъ радикаламъ, ціанъ можетъ соединяться съ амміакальными остатками, или — что все равно — замѣщать водородъ въ амміакѣ. Его полимеры, въ свой чередъ, даютъ амміакальныя производныя, которыя въ особенности многочисленны для радикала ціануроваго $(C_3N_3)'''$. Вслѣдствіе многоатомности этаго радикала, является здѣсь возможность образованія гидратамидныхъ веществъ. Если же онъ входитъ въ частицу болѣе одного раза, то возможнымъ становится еще образованіе тѣлъ, заключающихъ остатки болѣе чѣмъ трехъ частицъ амміака. Все это условливаетъ значительное разнообразіе амміакальныхъ производныхъ, содержащихъ радикалъ $(C_3N_3)'''$.

Изъ простѣйшихъ амміакальныхъ производныхъ ціана, извѣстенъ лучше **ціанамидъ** $\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C^{IV}\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, получаемый двойнымъ разложеніемъ сухаго амміака съ газообразнымъ хлористымъ ціаномъ. Ціанамидъ кристалличенъ, плавится при $+40°$ и рас-

---

къ амміаку, это тѣло становится близко къ горчичному маслу. Дѣйствіемъ амміака получаютъ изъ него аналогичную тіосиннамину (см. стр. 599) этилтіомочевину. Также могутъ быть приготовлены и, отвѣчающія этильному горчичному маслу, мэтильное и амильное горчичныя масла. На основаніи такихъ фактовъ, должно разсматривать горчичное масло (уже давно извѣстный, такъ называемый, роданистый или сѣроціановый аллилъ), какъ **аллилтіокарбимидъ** $\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N$. Настоящій же сѣроціановый (роданистый) аллилъ $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$ еще предстоитъ открыть въ будущемъ (A. W. Hofmann).

(Добавленіе автора къ нѣмецкому изданію).

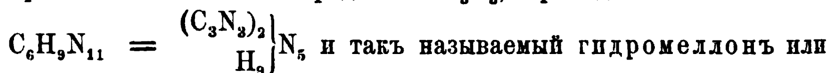
[1]) Какъ окись сѣрнистаго ціана или какъ ціанангидридъ сѣрнистой кислоты можетъ разсматриваться тѣло $C_2N_2SO = \left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}SO = SO(CN)_2$, въ которомъ пай сѣры является четырехатомнымъ. Это соединеніе образуется двойнымъ разложеніемъ хлорангидрида сѣрнистой кислоты $SOCl_2$ съ ціанистымъ серебромъ (Gauhe). Оно представляетъ бѣлые кристаллы, способные возгоняться, и при кипяченіи съ водою распадается, аналогично кислотнымъ галоидангидридамъ, на сѣрнистую кислоту и ціановодородъ.

плывается во влажномъ воздухѣ. При прибавленіи къ его водному раствору малаго количества азотной кислоты, онъ, принимая воду, даетъ мочевину:

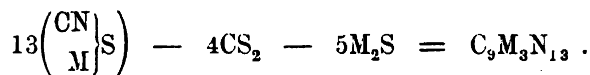
$$CN_2H_2 + H_2O = COH_4N_2.$$

Если къ раствору ціанамида прибавить амміака и слегка нагрѣть, то ціанамидъ переходитъ (Haag) въ диціандіамидъ (парамъ) $\left.\begin{matrix}C_2N_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$. Тоже тѣло образуется дѣйствіемъ углекислоты на натрій-амидъ NaH_2N (Beilstein и Geuther). Диціандіамидъ бѣлъ, кристалличенъ, плавится около 205° и разлагается при нагрѣваніи; при содѣйствіи кислотъ, онъ присоединяетъ элементы воды и претерпѣваетъ при этомъ полное превращеніе въ слабо щелочное тѣло диціандіамидинъ $C_2H_6N_4O$. Превращеніе это аналогично переходу ціанамида въ мочевину.

При выпариваніи въ водномъ растворѣ, или при нагрѣваніи до 150°, ціанамидъ превращается въ утроенный полимеръ — меламинъ (триціантріамидъ или ціанурамидъ) $\left.\begin{matrix}C_3N_3\\(H_2)_3\end{matrix}\right\}N_3$, легко кристаллизующійся, одаренный щелочными свойствами и способный давать съ кислотами кристаллическія соединенія.

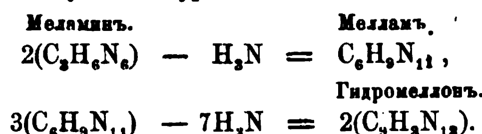


Къ производнымъ, гдѣ число паевъ амміакальнаго азота превышаетъ атомность радикала C_3N_3, принадлежатъ: меламъ $C_6H_9N_{11} = \left.\begin{matrix}(C_3N_3)_2\\H_9\end{matrix}\right\}N_5$ и такъ называемый гидромеллонъ или меллоноводородная кислота $C_9H_3N_{13} = \left.\begin{matrix}(C_3N_3)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_4$. Меламъ происходитъ нагрѣваніемъ смѣси роданистаго калія съ нашатыремъ, и представляетъ бѣлое порошковатое тѣло. Гидромеллонъ въ отдѣльномъ видѣ извѣстенъ мало, но изслѣдованы его металлическія производныя, такъ называемые меллонистые металлы. Наиболѣе изучены изъ этихъ послѣднихъ три калійныя соединенія — $C_9H_2KN_{13}$, $C_9HK_2N_{13}$ и $C_9K_3N_{13}$ — представляющія трудно растворимыя, бѣлыя, кристаллическія вещества. Соединенія эти получаются превращеніемъ различныхъ амміакальныхъ производныхъ ціана и образуются также, различными превращеніями, изъ роданистыхъ металловъ, вслѣдствіе потери углесѣры и сѣрнистаго металла:



$$13\left(\left.\begin{matrix}CN\\M\end{matrix}\right\}S\right) - 4CS_2 - 5M_2S = C_9M_3N_{13}.$$

Отношеніе между упомянутыми амміакальными производными радикала C_3N_3 и возможность перехода одного изъ нихъ въ другое видны изъ слѣдующихъ уравненій:



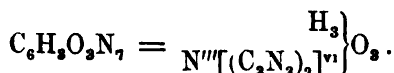
Меламинъ. Мелламъ.

$$2(C_3H_6N_6) - H_3N = C_6H_9N_{11},$$

Гидромеллонъ.

$$3(C_6H_9N_{11}) - 7H_3N = 2(C_9H_3N_{13}).$$

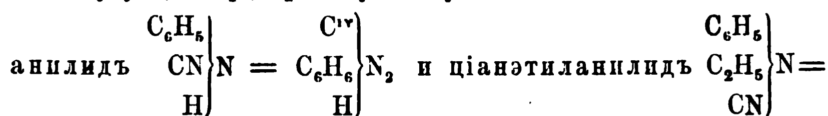
Главнѣйшими ціанистыми гидратно-амміакальными производными съ радикаломъ C_3N_3 будутъ: аммелинъ $C_3H_5ON_5 = \begin{matrix}H\\C_3N_3\\H_4\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\ \\ \}N_2\end{matrix}$, такъ называемая мелануреновая кислота $C_3H_4N_4O_2 = \begin{matrix}H_2\\C_3N_3\\H_2\end{matrix}\begin{matrix}\}O_2\\ \\ \}N\end{matrix}$, аммелидъ $C_6H_9O_3N_9 = \begin{matrix}H_3\\(C_3N_3)_2\\H_6\end{matrix}\begin{matrix}\}O_3\\ \\ \}N_3\end{matrix}$ и ціамелуровая кислота



$$C_6H_3O_3N_7 = \left.\begin{matrix}H_3\\N'''[(C_3N_3)_2]^{vi}\end{matrix}\right\}O_3.$$

Мелануреновая кислота — бѣлое порошковатое тѣло, нерастворимое въ водѣ — образуется вмѣстѣ съ ціануровой кислотой при продолжительномъ нагрѣваніи мочевины, а остальныя три соединенія — тоже бѣлыя твердыя вещества — происходятъ особыми превращеніями, то подъ вліяніемъ кислотъ, то подъ вліяніемъ щелочей, изъ мелама, меламина или меллонистыхъ соединеній. Аммелинъ и аммелидъ имѣютъ слабо щелочныя свойства, а ціамелуровая кислота способна давать металлическія производныя.

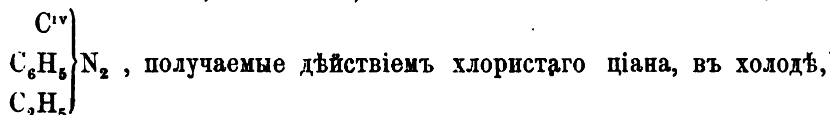
Замѣщенныя амміакальныя производныя ціана. 275. Ціанамиду отвѣчаютъ вещества, содержащія, вмѣсто простаго амміакальнаго остатка (H_2N), остатокъ замѣщенный $(R'HN)'$ или $(R'_2N)'$. Таковы будутъ, напр., кромѣ упомянутаго выше синнамина, ціананилидъ



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C^{iv}\\C_6H_6\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

и ціанэтиланилидъ

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}N =$$

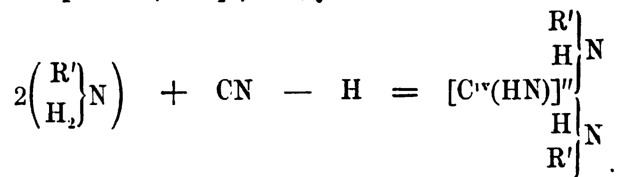


$$\left.\begin{matrix}C^{iv}\\C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N_2,$$

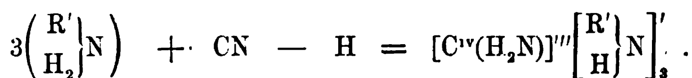
получаемые дѣйствіемъ хлористаго ціана, въ холодѣ,

на растворъ анилина или этиланилина въ эфирѣ. Формулы, стоящія за знакомъ равенства, указываютъ особенно на аналогію этихъ тѣлъ съ аминами: это амины, въ которыхъ четырехатомный пай углерода ціана связываетъ два пая азота; но такъ какъ этотъ пай угля остается здѣсь соединеннымъ съ тремя единицами сродства однаго пая азота, то частица, содержа группу (CN), является и настоящимъ ціанистымъ соединеніемъ. Присоединяя элементы воды, подобно ціанамиду, ціананилидъ можетъ давать фенило-мочевину.

Съ другой стороны, ціанъ, вводя въ амміакальныя производныя пай C^{IV}, можетъ, вліяніемъ этаго пая, условливать и бо́льшее усложненіе аминной частицы — бо́льшее накопленіе въ ней паевъ азота. Въ этомъ случаѣ, разумѣется, пай угля не можетъ присутствовать въ видѣ группы CN, обладающей одной только единицей свободнаго углероднаго сродства и, потому, неспособной связывать въ одну частицу, дѣйствіемъ этаго сродства, двѣ или три группы. Если же допустить (что вообще вѣроятно, судя по превращеніямъ ціанистыхъ соединеній), что при замѣщеніи аминнаго водорода ціаномъ, азотъ этаго послѣдняго вступаетъ во взаимнодѣйствіе съ амміакальнымъ водородомъ амина, между тѣмъ какъ углеродный пай насыщаетъ сродство азота, находившагося въ аминѣ, то подобныя усложненія становятся понятными, и могутъ быть выражены, напр., слѣдующими схемами:



$$2\left(\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + CN - H = [C^{IV}(HN)]''\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\R'\end{matrix}\right\}N\end{matrix}.$$

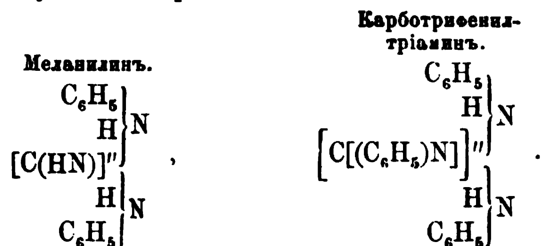


$$3\left(\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + CN - H = [C^{IV}(H_2N)]'''\left[\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}N\right]'_3.$$

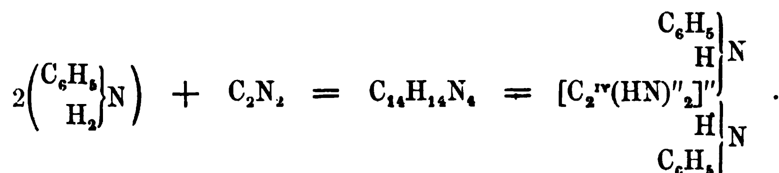
Первому изъ приведенныхъ уравненій отвѣчаетъ образованіе тріаминовъ — щелочей меланилина и менафталидина — дѣйствіемъ хлористаго ціана на анилинъ или нафталидинъ при возвышенной температурѣ.

Изложенный здѣсь взглядъ на усложняющее вліяніе углероднаго пая становится еще яснѣе, если принять во вниманіе, что прямымъ замѣщеніемъ четырехъ паевъ амміакальнаго водорода въ трехъ частицахъ анилина паемъ угля, при дѣйствіи четыреххлористаго углерода на анилинъ, можетъ быть полученъ аналогъ меланилина карботрифенилтріаминъ (A. W. Hofmann). Взаим-

ныя отношенія этихъ двухъ аминовъ, вѣроятно, могутъ быть выражены слѣдующимъ образомъ:

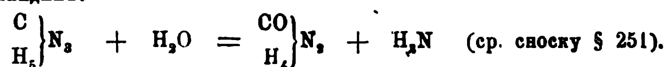


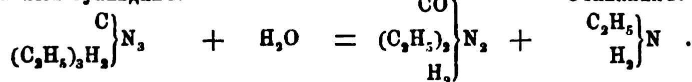
Съ другой стороны, понятно, что аналогомъ этихъ же веществъ и простѣйшимъ ихъ представителемъ является гуанидинъ [1]). Подобные же случаи усложненія могутъ быть вызваны и въ различныхъ другихъ реакціяхъ, гдѣ участвуютъ ціанистыя соединенія. Такъ, при дѣйствіи ціанокислаго этила на алкоголятъ натрія, происходитъ, между прочимъ, карботріэтилтріаминъ, аналогичный карботрифенилтріамину (A. W. Hofmann), а при дѣйствіи ціана (свободнаго) на анилинъ получается ціананилинъ и т. п. Послѣдняя реакція, хотя и представляетъ по наружности прямое соединеніе двухъ частицъ анилина съ частицей ціана, но ціананилинъ обладаетъ, вѣроятно, слѣдующимъ строеніемъ:



---

[1]) Съ изложенной точки зрѣнія понятно родство всѣхъ этихъ тѣлъ съ мочевыми производными, понятна и возможность происхожденія изъ нихъ съ одной стороны ціанистыхъ соединеній, съ другой (при содѣйствіи элементовъ воды) мочевины и ея производныхъ. Къ превращеніямъ послѣдняго рода относится, напр., также слѣдующія реакціи:





Этому строенію ціананилина отвѣчаетъ и доказанная возможность полученія изъ него аммiакальныхъ производныхъ, заключающихъ радикалъ щавелевой кислоты.

---

276. Къ веществамъ, примыкающимъ къ аммiакальнымъ производнымъ ціана, можетъ быть отнесенъ **трехціанистый фосфоръ**, являющійся аналогомъ треххлористаго фосфора и неизвѣстнаго трищіанамида или трехціанистаго азота:

Трищіанамидъ.	Ціанистый фосфоръ.
$(CN)_3N$	$(CN)_3P$.

Трехціанистый фосфоръ получается нагрѣваніемъ ціанистаго серебра съ треххлористымъ фосфоромъ (Hübner и Wehrhane). Онъ представляетъ бѣлое, кристаллическое, летучее вещество и, подобно нѣкоторымъ другимъ простѣйшимъ соединеніямъ ціана, напоминаетъ аналогію этаго радикала съ галоидами; ціанистый фосфоръ съ водою быстро разлагается, подобно треххлористому фосфору, и производитъ ціановодородъ и фосфористую кислоту.

СЕДЬМАЯ ГРУППА.

Азосоединенія.

Общія отношенія азопроизводныхъ. 277. Азопроизводныя, какъ и діазопроизводныя, составляющія послѣдующую группу, извѣстны только для веществъ ароматическихъ и для тѣлъ еще болѣе непредѣльныхъ. Быть можетъ, только для этихъ веществъ и существуютъ подобныя производныя. Уже было указано, что главный способъ образованія азопроизводныхъ основывается на возстановленіи нитропроизводныхъ амальгамой натрія (см. § 126),— что образованіе это всегда сопровождается удвоеніемъ частицы, и что каждому нитропроизводному, вообще, соотвѣтствуютъ три азопродукта, происходящихъ послѣдовательнымъ возстановленіемъ. Двѣ частицы нитропроизводнаго, выдѣляя 3O, даютъ сначала азоксипроизводное, дальнѣйшимъ выдѣленіемъ одного пая O происходитъ азопроизводное и, наконецъ, присоединеніемъ къ послѣднему 2H, получается гидразопроизводное.

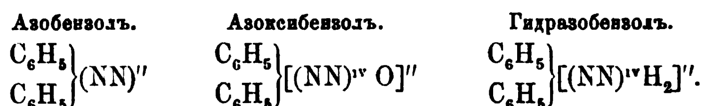
Азопроизводное, если взять половину его частицы и сравнить съ тѣмъ первоначальнымъ тѣломъ, которое подверглось нитрованію, является какъ бы продуктомъ замѣщенія одного пая водорода въ частицѣ этаго тѣла однимъ паемъ азота; напримѣръ:

Бензолъ.	Азобензолъ (азобензидъ) (полчастицы).
C_6H_6	C_6H_5N.

Независимо отъ присутствія тѣхъ паевъ азота, которые характеризуютъ азосоединенія, азовещества могутъ заключать и другія различныя группы, условливающія, такъ сказать, другую сторону ихъ химическаго характера. На эту другую сторону характера, азотные паи, повидимому, вліяютъ мало. Такъ, азосоединенія, берущія свое начало отъ бензола, не имѣютъ, какъ и самъ бензолъ и нитробензолъ, ни кислыхъ, ни щелочныхъ свойствъ; азоксибензойная кислота (Griess), азобензойная и гидр-

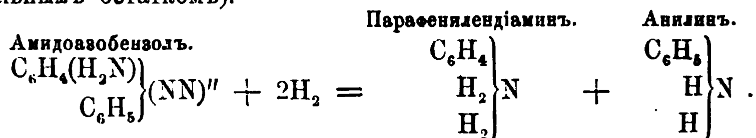
азобензойная кислоты (Strecker) обладаютъ, подобно бензойной и нитробензойной кислотамъ, опредѣленно кислыми свойствами (и, вслѣдствіе удвоенія частицы,—двуосновностью); гидразоанилинъ (Haarhaus) щелоченъ, подобно самому анилину; также щелочны азопродукты, представляющіе азобензолъ, въ которомъ одинъ или два пая водорода замѣщены амміакальными остатками.

Химическое строеніе азосоединеній. 277a. Что касается химическаго строенія азосоединеній, то, за незначительностью числа собранныхъ пока фактовъ, едва ли можно считать его окончательно установленнымъ. Очень вѣроятный, однако, взглядъ, за который говорятъ и всѣ, добытыя до сихъ поръ, данныя, развитъ въ недавнее время Kekulé. Согласно этому воззрѣнію, азосоединенія представляютъ нецѣльную частицу, въ которой двѣ углеродъ содержащія группы удерживаются двумя, непосредственно другъ съ другомъ связанными, паями азота, такимъ образомъ, что паи азота насыщаютъ сродство углеродныхъ паевъ въ каждой изъ этихъ группъ. Въ азоксисоединеніяхъ эти паи азота связываютъ, кромѣ того, одинъ пай кислорода, въ гидразопроизводныхъ—два пая водорода:



$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}(NN)'' \qquad \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}[(NN)^{iv}O]'' \qquad \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}[(NN)^{iv}H_2]''.$$

Если къ частицѣ гидразобензола присоединяются еще два новыхъ пая водорода, то связь между трехатомными паями азота разрывается, такъ какъ связывавшія ихъ единицы сродства будутъ сполна насыщены водородомъ, и тогда изъ одной частицы гидразобензола произойдутъ двѣ частицы анилина. Подобное превращеніе было наблюдаемо также и для амидоазобензола (азобензола, въ которомъ одинъ пай водорода въ фенилѣ замѣщенъ амміакальнымъ остаткомъ), при дѣйствіи на него олова и соляной кислоты (Griess и Martius). При этомъ получаются анилинъ и парафенилендіаминъ (одинъ изъ изомерныхъ фенилендіаминовъ (см. § 256); эти послѣдніе могутъ быть разсматриваемы за анилинъ, въ которомъ одинъ пай водорода въ фенилѣ замѣщенъ амміакальнымъ остаткомъ):



$$\begin{matrix}C_6H_4(H_2N)\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}(NN)'' + 2H_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\Bigg\}N + \begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\Bigg\}N.$$

Обратно, если отъ анилина отнять оба пая амміакальнаго водорода, то остатки двухъ частицъ анилина соединятся между собою освободившимися единицами сродства азотныхъ паевъ и дадутъ одну частицу азобензола. Это и происходитъ на самомъ дѣлѣ, при дѣйствіи на анилинъ слабаго раствора марганцовокислаго калія (Glaser).

Приведенный здѣсь взглядъ на химическое строеніе азопроизводныхъ принимаетъ въ нихъ ту же группу (NN)″, присутствіе которой въ діазосоединеніяхъ едва ли подлежитъ сомнѣнію. При рѣзкомъ различіи свойствъ этихъ двухъ группъ соединеній, при значительномъ постоянствѣ азосоединеній и замѣчательной легкости, съ которой діазосоединенія выдѣляютъ свой азотъ, это допущеніе кажется нѣсколько страннымъ. Но за него, кромѣ сдѣланнаго выше замѣчанія (§ 251 въ примѣчаніи) о различномъ, смотря по условіямъ, содержаніи паевъ азота, можно привести и факты; такъ, въ настоящее время удалось найти прямой переходъ отъ одного изъ діазосоединеній — діазоамидобензола въ метамерное съ нимъ азопроизводное — амидоазобензолъ (Kekulé). Такое превращеніе совершается въ растворѣ перваго тѣла, если присутствуетъ въ немъ хлористоводородная соль анилина (см. ниже § 283).

Способы образованія и свойства азопроизводныхъ. 278. Вліяніемъ амальгамы натрія на нитропродукты получено большинство извѣстныхъ до сихъ поръ азовеществъ; сюда принадлежатъ кромѣ производныхъ бензойной кислоты: азоанисовая кислота (Алексѣевъ), азотолуолъ и азокситолуолъ, азотолуидъ и азокситолуидъ (Яворскій, Вериго), азоцимолъ, азоцимидъ, азоксилолъ, азоксилидъ (Вериго), азоксинафталинъ, азоксинафталидъ (Яворскій), гидразоанилинъ и проч. Выше было упомянуто, что азотѣла могутъ происходить и другими путями. Кромѣ того, надо привести, что азоксибензолъ (азоксибензидъ) можетъ быть приготовленъ дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали на нитробензолъ (Зининъ); тѣмъ же путемъ получена азоксибензойная кислота изъ нитробензойной (Griess). Самъ азобензолъ былъ приготовленъ впервые перегонкой нитробензола съ алкогольнымъ щелокомъ кали (Mitscherlich). Далѣе, изъ нитробензила $C_{14}H_9(NO_2)O_2$, получаемаго вліяніемъ азотной кислоты на дезоксибензоинъ (см. § 220) [1] про-

[1]) По новѣйшимъ изслѣдованіямъ Limpricht'а и Schwanert'а, это вещество

исходитъ (Зининъ), при дѣйствіи того же щелока, азобензойная кислота, тожественная или изомерная съ получаемой изъ кислоты нитробензойной. Во всѣхъ этихъ реакціяхъ, возстановленіе совершается, повидимому, на счетъ алкоголя, который переходитъ въ альдегидъ. Оно можетъ имѣть мѣсто и при другихъ обстоятельствахъ: при перегонкѣ нитробензола съ желѣзомъ и уксусной кислотой тоже образуется азобензолъ (Noad); при пропусканіи сѣроводорода въ алкогольный, насыщенный амміакомъ растворъ азобензола, получается гидразобензолъ (A. W. Hofmann). Далѣе, азобензойная кислота можетъ получаться дѣйствіемъ цинка на амміакальный растворъ нитробензойной кислоты (Siebert).—Наконецъ, щелочныя азопроизводныя, представляющія азобенолъ и азонафталидъ, въ которыхъ пай водорода замѣщенъ амміакальнымъ остаткомъ — тѣла, получившія названіе амидоазобензола (амидодифенилимида Griess'а и Martius'а), амидоазонафталида (амидодинафтилимида Martius'а), происходятъ дѣйствіемъ азотистой кислоты, при нагрѣваніи, на алкогольный растворъ солей анилина и нафтиламина, или нагрѣваніемъ ихъ водныхъ растворовъ съ оловяннокислымъ натріемъ. Эта реакція, по крайней мѣрѣ въ первомъ случаѣ, основывается, повидимому, на выше упомянутомъ переходѣ діазоамидобензола, образовавшагося въ первую стадію реакціи, въ метамерный амидоазобензолъ, въ присутствіи солей анилина (Kekulé).

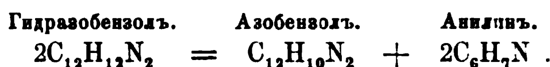
Подобнымъ же образомъ получается тріамидоазобензолъ $C_{12}H_7(H_2N)_3N_2$, если азотистой кислотой обработывать, вмѣсто анилина, одинъ изъ фенилендіаминовъ (Griess и Caro).

279. Азопроизводныя вообще представляютъ кристаллическія, довольно трудно растворимыя тѣла. Азотѣла и азокситѣла бываютъ обыкновенно окрашены въ болѣе или менѣе желтый, — а нѣкоторыя — и въ красный цвѣтъ. Къ послѣднимъ принадлежитъ азобензолъ и его гомологи; гидразосоединенія, напротивъ, часто бываютъ безцвѣтны. Азобензолъ со своими гомологами, амидоазобензолъ, гидразоанилинъ и нѣкоторыя другія — летучи безъ разложенія; напротивъ, азоксибензолъ и его аналоги — и также, вообще, азопроизводныя различныхъ кислотъ — не способны перегоняться. Легкая потеря водорода при окисленіи свойственна вообще гидразопроизводнымъ, при чемъ они перехо-

---

есть окись толуилена, т. е. ангидридъ толуиленгликола $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, этотъ же послѣдній будто-бы тожественъ съ гидробензоиномъ Зинина.

дятъ въ азотѣла: ее испытываетъ не только гидразобензолъ, но и гидразобензойная кислота и проч. Для тѣхъ же гидразопроизводныхъ характеристично распаденіе на амидированное тѣло и азовещество; упомянутая выше гидразобензойная кислота, уже при кипяченіи съ крѣпкой соляной кислотой, производитъ амидобензойную кислоту (бензаланинъ) и азобензойную кислоту (Strecker), между тѣмъ какъ гидразобензолъ даетъ, при нагрѣваніи, анилинъ и азобензолъ (A. W. Hofmann):



Гидразобензолъ. Азобензолъ. Анилинъ.

$$2C_{12}H_{12}N_2 = C_{12}H_{10}N_2 + 2C_6H_7N .$$

Азосоединенія могутъ подвергаться опредѣленнымъ измѣненіямъ, оставаясь по прежнему удвоенными частицами и сохраняя свой азотъ. Такъ, напр., нитрованіемъ, изъ азоксибензида получены одновременно два изомерныхъ одно-нитрованныхъ продукта — нитразоксибензидъ и изонитразоксибензидъ, изъ которыхъ послѣдній растворимъ въ алкоголѣ гораздо легче перваго (Зининъ). Изъ азобензола также получаются нитразобензолъ и двунитразобензолъ. Всѣ эти нитропродукты, при возстановленіи, могутъ давать щелочи; изъ нитразобензола, вѣроятно, происходитъ амидоазобензолъ, а изъ динитразобензола получена щелочь $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$, названная (Laurent и Gerhardt) дифениномъ (діамидоазобензолъ).

Азопроизводныя углеводородовъ способны къ прямому присоединенію брома (Br_2); эта способность была наблюдаема на азобензолѣ и азотолуолѣ (азотолуидѣ).

Весьма интересное превращеніе претерпѣваетъ гидразобензолъ при нагрѣваніи съ кислотами, при чемъ онъ превращается въ метамерное вещество съ цѣльной частицей, такъ называемый бензидинъ (дифенилендіаминъ, ксенилендіаминъ).

$C_{12}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_8)''\\(H_2)_2\end{matrix}\right\}N_2$. Бензидинъ, вмѣсто гидразобензола, происходитъ также, если азоксибензолъ или азобензолъ обрабатывать амміакомъ и сѣроводородомъ при нагрѣваніи (Зининъ). Что бензидинъ діаминъ первичный, доказывается этилированіемъ его, цѣльность же его частицы вытекаетъ изъ нѣкоторыхъ способовъ его образованія. Такъ, онъ можетъ быть полученъ возстановленіемъ двунитрованнаго дифенила (Fittig). Онъ образуется также при дѣйствіи натрія на моноброманилинъ $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\}N$ (Glaser).

*

Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, аналогичномъ полученію дифенила (см. § 118), образованіе бензидина происходитъ, подобно образованію азобензола при окисленіи анилина (см. § 277а), вслѣдствіе соединенія двухъ анилинныхъ остатковъ. Но здѣсь эти остатки связываются, очевидно, помощью углероднаго сродства, которое было насыщено бромомъ, и потому частица является цѣльной: при упомянутомъ же образованіи азобензола, соединеніе двухъ остатковъ анилина происходитъ посредствомъ сродствъ азота, и получается, слѣдовательно, нецѣльная частица.

---

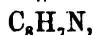
280. Кромѣ азотистыхъ веществъ, достаточно изученныхъ и описанныхъ въ предыдущихъ параграфахъ, существуютъ еще нѣкоторыя азотистыя тѣла, бывшія предметомъ многихъ изслѣдованій, но, до сихъ поръ, не поддающіяся попыткамъ судить объ ихъ химическомъ строеніи. Можно, однако же, положительно утверждать, что они или принадлежатъ къ одному изъ описанныхъ главныхъ разрядовъ азотистыхъ соединеній, или составляютъ совершенно особые разряды, но ни въ какомъ случаѣ не примыкаютъ къ діазопроизводнымъ, о которыхъ говорится ниже. Нѣкоторыя изъ этихъ тѣлъ, лучше изученныхъ, сравнительно простаго состава, находятся въ близкомъ отношеніи къ нѣкоторымъ ароматическимъ веществамъ и тѣсно связаны между собою по своимъ превращеніямъ; это суть производныя индиго. Другія азотистыя вещества неизвѣстнаго строенія имѣютъ огромную важность по своему физіологическому значенію. Они являются главными составными частями организмовъ животныхъ и постоянно присутствуютъ, въ бо̀льшемъ или меньшемъ количествѣ, въ растеніяхъ. Эти соединенія, кромѣ угля, водорода, кислорода и азота, содержатъ обыкновенно въ своемъ составѣ сѣру, а иногда и другіе элементы. Они вообще довольно близки по своимъ свойствамъ, обладаютъ несомнѣнно весьма высокимъ вѣсомъ частицы и отличаются измѣнчивостью. Измѣнчивость эта выражается и въ способности ихъ переходить въ гніеніе, т. е. подвергаться распаденію на различные, болѣе простые (часто — вонючіе) продукты. Такое распаденіе вызывается развитіемъ низшихъ (обыкновенно, какъ кажется, животныхъ) организмовъ (Pasteur) и вполнѣ соотвѣтствуетъ броженію сахаристыхъ веществъ. Важнѣйшія изъ этихъ веществъ, всѣ вмѣстѣ, обозначаются обыкновенно именемъ протеиновыхъ веществъ.

Индиговыя производныя. Индиго (кубовая краска) содержится въ сокѣ различныхъ растеній (Indigofera, Isatis и проч.)—вѣроятно, въ видѣ особаго глюкозида индикана (Schunck), и осаждается въ нечистомъ видѣ при броженіи сока и дѣйствіи на него воздуха. Индиканъ найденъ кромѣ того, въ маломъ количествѣ, въ мочѣ многихъ млекопитающихъ (Hoppe-Seyler) и присутствуетъ иногда также въ гноѣ.

Чистое синее индиго C_8H_5ON получается въ кристаллическомъ видѣ возгонкою сыраго индиго, или его возстановленіемъ и послѣдующимъ окисленіемъ, дѣйствіемъ воздуха. Изъ этаго вещества, правильными превращеніями, безъ разрушенія частицы, получается цѣлый рядъ продуктовъ; сильныя же разрушающія реакціи ведутъ къ образованію салициловыхъ или, общѣе, бензольныхъ производныхъ. — Превращенія индиговыхъ соединеній напоминаютъ до нѣкоторой степени переходы мочевыхъ производныхъ. Возстановляющіе реагенты переводятъ синее индиго въ бѣлое индиго $C_{16}H_{12}O_2N_2$, реакціей похожей на превращеніе аллоксана въ аллоксантинъ. Бѣлое индиго — тѣло растворимое въ алкоголѣ — легко переходитъ обратно въ синее индиго, дѣйствіемъ всѣхъ окисляющихъ реагентовъ и, даже, атмосфернаго кислорода. Окисленіе синяго индиго, (напр., слабой азотной кислотой), ведетъ къ образованію изатина $C_8H_5O_2N$ — вещества растворимаго въ водѣ и образующаго желтокрасные призматическіе кристаллы. Изатинъ, при дѣйствіи щелочей, подобно аллоксану, даетъ прямымъ присоединеніемъ, соли кислоты изатиновой $C_8H_6MO_3N$. Возстановленіемъ, изатинъ не возвращается болѣе къ синему индиго; съ амальгамой натрія онъ производитъ (Knop) бѣлый кристаллическій двуоксиндолъ (гидриндиновую кислоту) $C_8H_7O_2N$, способный опять легко переходить, окисленіемъ, въ изатинъ. Менѣе сильное возстановленіе (сѣрнистымъ аммоніемъ или цинкомъ съ сѣрной кислотой) ведетъ къ образованію изъ изатина промежуточнаго, кристаллическаго же, продукта изатида $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Отношенія изатина, изатида и двуоксиндола очевидно параллельны отношеніямъ аллоксана, аллоксатина и кислоты діалуровой. При нагрѣваніи раствора двуоксиндола съ глицериномъ происходитъ, потерею воды, фіолетовый порошковатый индинъ $C_{16}H_{10}O_2N_2$, полимерный съ синимъ индиго. При дѣйствіи амальгамы натрія на двуоксиндолъ происходитъ кристаллическій летучій оксиндолъ C_8H_7NO, и, наконецъ, изъ этаго послѣдняго, при нагрѣваніи его съ цинковой пылью, мо-

жетъ быть полученъ индолъ C_8H_7N (Baeyer). Индолъ — тѣло кристаллическое, плавящееся и перегоняющееся, по запаху сходное съ нафтиламиномъ. Далѣе, различными превращеніями, могутъ получаться различные другіе продукты, которые, по бо̀льшей части, могутъ быть разсматриваемы какъ производныя выше упомянутыхъ тѣлъ. Сопоставленіе простѣйшихъ индиговыхъ производныхъ легко позволяетъ подмѣтить близкую связь между ихъ составомъ:

Индолъ.

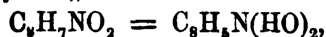


$$C_8H_7N,$$

Оксиндолъ.

$$C_8H_7NO = C_8H_6N(HO),$$

Двуоксиндолъ.



$$C_8H_7NO_2 = C_8H_5N(HO)_2,$$

Индиго. Индолъ.

$$C_8H_5NO = C_8H_7N - H_2 + O,$$

Изатинъ. Оксиндолъ.

$$C_8H_5NO_2 = C_8H_6N(HO) - H_2 + O = C_8H_4NO(HO).$$

Что касается химическаго строенія индола, который можетъ быть разсматриваемъ какъ исходная точка всѣхъ этихъ соединеній, то можно только замѣтить, что онъ во всякомъ случаѣ заключаетъ углеродную группировку бензола $(C_6)^{VI}$, и что не полученный еще до сихъ поръ азоциннамолъ былъ бы полимеромъ индола. Присутствіе въ индиговыхъ производныхъ группы $(C_6)^{VI}$ обнаруживается, между прочимъ, слѣдующими глубокими превращеніями: дѣйствіемъ расплавленнаго ѣдкаго кали, могутъ происходить изъ индиго антраниловая и салициловая кислоты и (при перегонкѣ) анилинъ; изатинъ даетъ анилинъ уже при перегонкѣ съ крѣпкимъ калійнымъ щелокомъ, при чемъ выдѣляется водородъ; дѣйствіе крѣпкой азотной кислоты, при нагрѣваніи, ведетъ къ образованію, изъ индиго, нитросалициловой (индиговой, аниловой) кислоты; при сухой перегонкѣ гидриндинокислаго серебра происходитъ масло горькихъ миндалей (Kпор) и проч.

Азотистыя вещества животныхъ организмовъ. 281. Обыкновенно отличаютъ другъ отъ друга и называютъ отдѣльными, самостоятельными именами различныя протеиновыя вещества почти одинаковыя по составу и, часто, довольно близкія по свойствамъ. Таковы: бѣлковина или альбуминъ, находящійся въ бѣлкѣ

яицъ, въ пасокѣ крови, въ различныхъ другихъ животныхъ жидкостяхъ, въ сокѣ растеній и проч.,—**волокнина** или **фибринъ**, также находящійся въ крови и въ меньшемъ количествѣ въ растеніяхъ; — **синтонинъ** или **мышечный фибринъ**, — **творожина** или **казеинъ** или (изъ растеній) **легуминъ**, — **глобулинъ**, присутствующій въ хрусталикѣ глаза,—**гематокристаллинъ** (**гематоглобулинъ**), содержащійся въ шарикахъ крови и отличающійся отъ всѣхъ предыдущихъ способностью кристаллизоваться.—Такъ какъ различіе этихъ веществъ заключается почти только въ наружныхъ свойствахъ, и, при томъ, многія изъ нихъ встрѣчаются, въ различныхъ организмахъ или въ различныхъ мѣстахъ одного и того же организма, въ видѣ различныхъ видоизмѣненій, не рѣдко опять получающихъ самостоятельныя названія,—то, при отсутствіи критеріевъ, отнюдь нельзя ручаться, чтобы вещества эти представляли опредѣленные химическіе виды. Легко можетъ быть также, что, наоборотъ, подъ однимъ именемъ не рѣдко соединяются здѣсь нѣсколько близкихъ, но различныхъ веществъ; такъ, напр., судя по различію формы кристалловъ, получаемыхъ изъ крови различныхъ животныхъ, надо полагать, что названіе гематокристаллина придается различнымъ тѣламъ. Бóльшая часть упомянутыхъ веществъ отличается способностью находиться въ растворенномъ состояніи и переходить изъ него, при извѣстныхъ условіяхъ (при нагрѣваніи, дѣйствіи разныхъ реагентовъ, или, иногда, сами собою) въ состояніе **свернутое** (пектозное? см. § 98), **нерастворимое**. Впрочемъ, при этомъ переходѣ, происходитъ, повидимому, выдѣленіе небольшаго количества щелочныхъ солей и т. п. веществъ, которыя, кажется, присутствуютъ какъ существенная составная часть въ составѣ растворимыхъ видоизмѣненій протеиновыхъ тѣлъ. Многочисленные элементарные анализы указали, во всѣхъ упомянутыхъ веществахъ, одинаковое содержаніе угля, водорода, азота и кислорода, между тѣмъ какъ количество сѣры, всегда въ нихъ присутствующей, бываетъ нѣсколько различно, но, сравнительно съ количествомъ другихъ элементовъ—всегда незначительно. Величина частицы протеиновыхъ соединеній остается неизвѣстной, но такъ какъ они имѣютъ способность производить осадки съ нѣкоторыми солями, то опредѣленіе состава этихъ осадковъ даетъ возможность къ догадкамъ. Такимъ образомъ полагаютъ (Lieberkühn), что частица альбумина содержитъ по меньшей мѣрѣ 72 пая угля. Одинаковое содержаніе платины (около 5,5%) въ

осадкахъ, производимыхъ платиноціанистымъ каліемъ въ растворахъ протеиновыхъ веществъ (Schwarzenbach), ведетъ съ нѣкоторой вѣроятностью къ заключенію, что величина частицы большинства протеиновыхъ веществъ одинакова. Содержаніе платины въ осадкѣ, образуемомъ казеиномъ, по Schwarzenbach'у, вдвое больше содержанія ея въ осадкахъ только что упомянутыхъ веществъ, между тѣмъ какъ процентное содержаніе сѣры въ казеинѣ вдвое меньше содержанія ея въ альбуминѣ. Изъ этаго можно, пожалуй, вывести заключеніе, что въ казеинѣ, обладающемъ такой же величиной частицы, какъ и альбуминъ, металлъ становится на то мѣсто, на которомъ въ альбуминѣ находится сѣра.

Къ упомянутымъ важнѣйшимъ веществамъ примыкаютъ еще многоразличныя тѣла близкаго къ нимъ состава, тоже находящіяся въ животныхъ организмахъ, какъ нормальные или патологическіе продукты и считаемыя продуктами превращенія главныхъ протеинныхъ веществъ. Таковы: паральбуминъ и метаальбуминъ, панкреатинъ, находящійся въ сокѣ поджелудочной железы, пепсинъ, присутствующій въ желудочномъ сокѣ и условливающій, по преимуществу, раствореніе протеинныхъ тѣлъ и ихъ переходъ въ пептоны—вещества не свертываемыя нагрѣваніемъ. Далѣе отличаютъ: глютинъ или клейковину костей, хондринъ или клейковину хрящей, кератинъ — вещество волосъ, копытъ, роговъ, ногтей, фиброинъ — вещество шелка, паутины и проч.—Между древесинными и азотистыми веществами становится хитинъ, довольно далеко уклоняющійся отъ протеинныхъ тѣлъ, составляющій жесткія части организма насѣкомыхъ, пауковъ, ракообразныхъ, и дающій, при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты (Berthelot), значительное количество сахаристаго вещества.

Различные пигменты животнаго царства также должны быть отнесены къ числу азотистыхъ тѣлъ неизвѣстнаго строенія. Здѣсь можно назвать красильныя начала крови: въ нормальной крови— гематинъ, содержащій желѣзо, и его кристаллизующееся производное—геминъ, и въ крови экстравазатовъ—гематоидинъ. Послѣднее тѣло тоже способно кристаллизоваться, и, быть можетъ, тожественно съ краснымъ красильнымъ веществомъ желчи— холепирриномъ (билирубиномъ, билифульвиномъ, билифаиномъ). Между составомъ билирубина и другихъ красящихъ веществъ желчи — зеленыхъ билипразина и биливердина, и бураго билифусцина — существуютъ, какъ кажется, простыя

отношенія, и вещества эти могутъ, при извѣстныхъ вліяніяхъ, превращаться другъ въ друга (Städeler). Также довольно простое отношеніе по составу имѣетъ, кажется, мѣсто между гематиномъ и билирубиномъ (Hoppe-Seyler).

Наконецъ, къ азотистымъ тѣламъ животнаго происхожденія принадлежитъ протагонъ, находящійся преимущественно въ мозгѣ и извлекаемый изъ него алкоголемъ. Тѣло это получается, въ чистомъ состояніи, въ мелкихъ микроскопическихъ кристаллахъ, и представляетъ положительно опредѣленный химическій видъ. Оно содержитъ въ составѣ фосфоръ и обладаетъ, будто бы, весьма сложной формулой $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$. Протагонъ способенъ претерпѣвать правильныя распаденія: напр., при кипяченіи съ баритовой водой, онъ образуетъ глицерино-фосфорную кислоту, нѣсколько жирныхъ кислотъ и особую щелочь нейринъ (см. § 258). Въ красныхъ шарикахъ крови также найденъ протагонъ (Hermann).

Что касается химическихъ отношеній азотистыхъ животныхъ веществъ къ другимъ болѣе простымъ и опредѣленнымъ тѣламъ, то высказываемы были нѣкоторыя догадки (Hunt), состоявшія вообще въ томъ, что эти сложныя азотистыя тѣла могутъ быть амміакальными производными сахаристыхъ и съ ними близкихъ тѣлъ, — производными, заключающими частью сѣру вмѣсто кислорода. Въ самомъ дѣлѣ, дѣйствуя амміакомъ при нагрѣваніи на углеводы, удавалось получать соединенія, имѣющія нѣкоторое сходство съ азотистыми животными веществами (P. Thénard, Schutzenberger).

———

ВОСЬМАЯ ГРУППА.

Діазосоединенія.

Общія отношенія діазопроизводныхъ. 282. До сихъ поръ, діазопроизводныя получены однимъ только путемъ (Griess) — дѣйствіемъ азотистой кислоты на вещества, заключающія амміакальный остатокъ $(H_2N)'$. Превращеніе состоитъ здѣсь въ замѣщеніи трехъ паевъ водорода (двухъ амміакальныхъ и одного прямо соединеннаго съ углемъ) паемъ азота. Въ самомъ дѣлѣ, происходящее діазопроизводное, напр., такъ называемый азотнокислый діазобензолъ $C_6H_5N_3O_3$, получающійся изъ азотнокислаго анилина $C_6H_8N_2O_3$, не заключаетъ болѣе амміакальнаго водорода; а если обработкѣ азотистой кислотой подвергается тѣло съ замѣщеннымъ амміакальнымъ остаткомъ, напр., этиланилинъ, то происходитъ то же самое діазосоединеніе, какъ и изъ анилина, между тѣмъ какъ этилъ выдѣляется въ видѣ алкоголя (Griess). — Такъ какъ входящій въ новую частицу пай азота, обязанный своимъ происхожденіемъ азотистой кислотѣ, замѣщаетъ всегда два пая амміакальнаго водорода, т. е. водорода насыщавшаго двѣ единицы амміакальнаго пая азота, то всего естественнѣе принять, что здѣсь образуется двуатомная группа, состоящая изъ двухъ, соединенныхъ между собою паевъ азота $(N'''N''')''$. Если оставить въ сторонѣ присутствіе азотной кислоты въ азотнокисломъ діазобензолѣ и сравнить діазобензолъ съ нормальнымъ веществомъ — бензоломъ, изъ котораго замѣщеніемъ получается и самъ анилинъ, то упомянутыя три тѣла составятъ такимъ образомъ слѣдующую параллель:

Анилинъ (амидобензолъ).	Діазобензолъ.	Бензолъ.
$C_6H_5(H_2N)$	$C_6H_4(NN)''$	C_6H_6.

Съ этой точки зрѣнія, діазопроизводное, при сравненіи со своимъ нормальнымъ веществомъ, является какъ бы результатомъ замѣщенія двухъ паевъ водорода двумя паями азота, и отъ соотвѣтствующаго азопроизводнаго оно будетъ отличаться вдвое

бо̀льшимъ, по отношенію къ количеству углерода, содержаніемъ азота. Но надо, однако, замѣтить, что приведенная здѣсь формула діазобензола не есть раціональная формула, и что врядъ ли даже самостоятельно существуетъ подобная частица діазобензола.

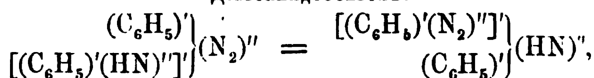
Превращенію въ діазопроизводныя могутъ подвергаться различныя соединенія, какъ ароматическія, такъ и соединенія болѣе непредѣльныхъ рядовъ. Если вообще, въ этихъ соединеніяхъ содержатся, кромѣ амміакальнаго остатка, претерпѣвающаго измѣненіе, другіе паи или группы, болѣе или менѣе характеристичныя для даннаго вещества, то они сохраняются въ діазопроизводномъ, сообщая ему опредѣленный химическій колоритъ. Изъ амидокислотъ (бензаланина, антраниловой кислоты и проч.) происходятъ такимъ образомъ діазокислоты, т. е. частицы, сохраняющія свой кислотный водяной остатокъ; изъ нитранилина или нитрованныхъ амидокислотъ образуются нитродіазобензолъ и нитродіазо-кислоты; изъ галоидныхъ производныхъ съ амміакальнымъ остаткомъ въ составѣ, получаются діазопроизводныя, въ которыхъ, вмѣсто части водорода, находится галоидъ и проч. Далѣе, возможно и бо̀льшее замѣщеніе водорода азотомъ, если превращенію подвергается тѣло, заключающее болѣе одного амміакальнаго остатка. Такимъ путемъ могутъ происходить тетразо или правильнѣе — дидіазопроизводныя.

Химическое строеніе діазопроизводныхъ. 282a. Только въ сравнительно рѣдкихъ случаяхъ одна амидированная частица (заключающая амміакальный остатокъ H_2N) превращается въ самостоятельную частицу діазопроизводнаго. Обыкновенно получается сложное тѣло, эмпирическій составъ котораго представляетъ соединеніе частицы діазопроизводнаго съ частицей не измѣненнаго амидопроизводнаго или съ какой нибудь иной частицей. Первый случай имѣетъ мѣсто, напр., для анилина и амидобензойной кислоты и т. п., которые въ извѣстныхъ условіяхъ, даютъ діазоамидобензолъ $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_4N_2 + C_6H_7N$ и діазоамидобензойную кислоту $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_7H_4O_2N_2 + C_7H_7O_2N$. Второй случай представляетъ, кромѣ выше упомянутаго азотнокислаго діазобензола, кислый сѣрнокислый діазобензолъ $C_6H_6N_2SO_4 = C_6H_4N_2 + SH_2O_4$, азотнокислая діазобензойная кислота $C_7H_5N_3O_5 = C_7H_4N_2O_2 + NHO_3$, и проч. Если считать эти сложныя тѣла молекулярными соединеніями двухъ отдѣльныхъ частицъ, какъ это сдѣлано въ приведенномъ урав-

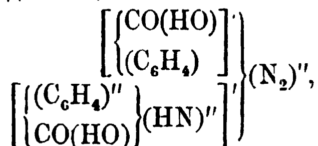
ненія, то осталось бы непонятнымъ, почему заключающаяся въ нихъ діазочастица не можетъ быть выдѣлена въ свободномъ состояніи.

Эти и иныя соображенія привели Kekulé къ слѣдующей ипотезѣ строенія діазопроизводныхъ: въ діазопроизводныхъ ароматическая углеродная группа связана одной только единицей сродства съ группой $(N_2)''$; послѣдняя своей второй единицей сродства связываетъ другой остатокъ, насыщая въ немъ (если даже онъ и заключаетъ углеродъ) сродство какого либо иного элемента, но не углерода. Эта ипотеза объясняетъ существованіе выше упомянутыхъ сложныхъ соединеній, которыя являются уже настоящими частицами:

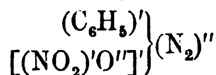
Діазоамидобензолъ.



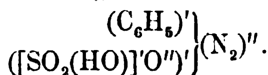
Діазоамидобензойная кислота.



Азотнокислый діазобензолъ.



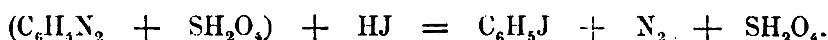
Кислый сѣрнокислый діазобензолъ.



Слѣдовательно, въ образованіи этихъ тѣлъ участвуютъ или двѣ частицы амидопроизводнаго, или одна частица амидопроизводнаго и одна частица вещества, хотя бы и не заключающаго углерода. Пай азота, входящій на мѣсто трехъ паевъ водорода, замѣщаетъ при этомъ два пая водорода амміакальнаго остатка частицы амидопроизводнаго и одинъ пай водорода какой либо иной частицы. При образованіи діазоамидосоединеній этотъ послѣдній пай есть водородъ амміакальнаго остатка второй частицы амидопроизводнаго; въ случаѣ же образованія азотнокислаго діазобензола или кислаго сѣрнокислаго діазобензола, замѣщается водородъ водянаго остатка кислотъ.

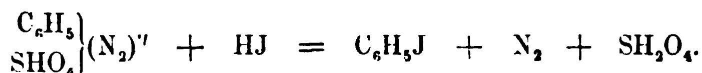
Въ пользу такого представленія говорятъ реакціи діазопроизводныхъ. Если разсматривать діазобензолъ какъ самостоятельную частицу, то въ немъ приходится принимать двуатомный бензольный остатокъ $(C_6H_4)''$, тогда какъ по ипотезѣ Kekulé въ

діазоамидобензолѣ, азотнокисломъ діазобензолѣ и другихъ соединеніяхъ діазобензола находится одноатомная группа — фенилъ $(C_6H_5)'$, и, дѣйствительно, при различныхъ превращеніяхъ діазобензольныхъ производныхъ происходятъ всегда тѣла, содержащія въ ароматической углеродной группѣ, по крайней мѣрѣ, 5 паевъ водорода. Такъ, при дѣйствіи іодистоводородной кислоты на кислый сѣрнокислый діазобензолъ, получается моноіодбензолъ, свободный азотъ и сѣрная кислота. Если разсматривать упомянутое діазосоединеніе какъ молекулярное соединеніе, то эта реакція должна бы изображаться слѣдующей схемой:



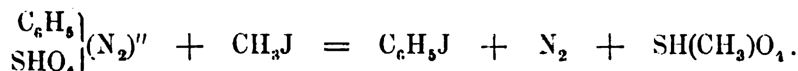
$$(C_6H_4N_2 + SH_2O_4) + HJ = C_6H_5J + N_2 + SH_2O_4.$$

При ипотезѣ же Kekulé, ей отвѣчаетъ слѣдующее уравненіе:



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\SHO_4\end{matrix}\right\}(N_2)'' + HJ = C_6H_5J + N_2 + SH_2O_4.$$

Въ первомъ случаѣ принимаютъ, что водородъ и іодъ частицы іодоводорода присоединились къ остатку $(C_6H_4)''$, во второмъ случаѣ іодъ присоединился къ ароматическому остатку, а водородъ къ остатку сѣрной кислоты. Этому послѣднему взгляду, на самомъ дѣлѣ, соотвѣтствуетъ дѣйствіе аналоговъ іодоводорода, іодистаго мэтила и іодистаго этила на кислый сѣрнокислый діазобензолъ, при чемъ происходятъ моноіодбензолъ, азотъ и кислый сѣрнокислый мэтилъ или кислый сѣрнокислый этилъ (Kekulé):



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\SHO_4\end{matrix}\right\}(N_2)'' + CH_3J = C_6H_5J + N_2 + SH(CH_3)O_4.$$

Далѣе, если принять въ соединеніяхъ діазобензола присутствіе группы $(C_6H_4)''$, то, при дѣйствіи на нихъ галоидовъ, долженъ былъ бы получаться двухлор-, двубром-бензолъ, въ дѣйствительности же получается только однохлор-, однобром-бензолъ.

Предполагаемое существованіе діазобензола и нѣкоторыхъ замѣщенныхъ производныхъ его въ свободномъ состояніи не согласуется, какъ кажется, совсѣмъ съ ипотезой Kekulé, но эти тѣла были получены въ нечистомъ состояніи и не были анализированы, такъ что не исключена возможность разсматривать ихъ какъ гидраты, напр., $C_6H_5(N_2)''(HO)$ и т. д. Есть, однако, діазосоединенія, которыя съ полной достовѣрностью могутъ быть разсматриваемы какъ самостоятельныя частицы; но во всѣхъ нихъ, кромѣ ароматическаго углеводороднаго остатка и характеризую-

щей діазосоединенія группы $(N_2)''$, содержатся еще иные паи или группы, такъ что всегда можно предположить, что вторая единица сродства группы $(N_2)''$ (которая одной единицей сродства связана съ ароматической углеродной группой) насыщена сродствомъ этихъ другихъ паевъ или группъ. Такъ, для принадлежащаго сюда діазонитрофенола—$C_6H_3N_3O_3 = C_6H_3N_2(NO_2)O$ — возможно принять, напр., формулу строенія: $[C_6H_3(NO_2)]''\left\langle\begin{matrix}(N_2)'' \\ | \\ O''\end{matrix}\right.$.

Въ пользу такого представленія говоритъ, какъ кажется, и то обстоятельство. что для подобныхъ, дѣйствительно существующихъ въ свободномъ состояніи частицъ діазосоединеній, не извѣстны соотвѣтствующія соединенія съ кислотами, амидотѣлами и проч. На основаніи приведенной ипотезы діазосоединенія являются сходными съ азосоединеніями въ томъ отношеніи, что какъ тѣ, такъ и другія содержатъ группу $(N_2)''$. Не смотря на большое различіе въ нихъ свойствахъ, это представленіе, какъ кажется, подтверждается извѣстнымъ теперь переходомъ одного изъ діазопроизводныхъ въ метамерное съ нимъ азопроизводное (ср. §§ 277а и 283).

Полученіе діазопроизводныхъ. Ихъ свойства. 283. При употребленіи азотистой кислоты для приготовленія діазотѣлъ, дѣйствіе, вообще, ведется при охлажденіи, но для полученія діазо-амидосоединеній можно употреблять также и азотистокислый эфиръ, и тогда нужно слабое нагрѣваніе (до 30°). Происхожденіе того или другаго изъ соединеній діазопроизводнаго условливается обстоятельствами реакціи. Если реакція происходитъ въ нейтральномъ алкогольномъ или эфирномъ растворѣ, то вообще получаются такъ называемыя діазо-амидосоединенія: изъ анилина — діазо-амидобензолъ, изъ амидобензойной кислоты — діазо-амидобензойная кислота, изъ нафтиламина—діазо-амидонафталинъ $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7N_2 \\ C_{10}H_7(NH)\end{matrix}\right\}$ и проч. и проч. При дѣйствіи азотистой кислоты на кислые растворы, содержащіе соляное соединеніе аммiакальнаго производнаго, получается такое же соединеніе діазовещества: изъ азотнокислаго бензаланина (амидобензойной кислоты), раствореннаго въ водѣ или алкоголѣ съ азотной кислотой происходитъ, напр., азотнокислая діазобензойная кислота, изъ азотнокислаго анилина получается азотнокислый діазобензолъ; изъ сѣрнокислаго анилина образуется кислый сѣрно-

кислый діазобензолъ и проч. Впрочемъ, и продолжительнымъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на свободный анилинъ (въ алкогольномъ растворѣ), тоже можетъ быть полученъ азотнокислый діазобензолъ (Griess).—Изъ этихъ, такъ называемыхъ соединеній, діазопроизводныхъ можно выдѣлять, двойными разложеніями, новыя діазосоединенія; такъ, напр., внося азотнокислый діазобензолъ въ избытокъ весьма концентрированнаго калійнаго щелока, получаютъ соединеніе діазобензола съ кали $C_6H_5N_2KO = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\KO\end{matrix}\right\}(N_2)$,а изъ раствора этаго послѣдняго вещества осаждаютъ уксусной кислотой густое, желтое масло, представляющее собою свободный діазобензолъ (Griess) или гидратъ діазобензола (Kekulé, см. выше). Масло это отличается своимъ непостоянствомъ и очень скоро само собою начинаетъ разлагаться. Изъ азотнокислой діазобензойной кислоты можно осадить щелочью діазобензойную кислоту, или, по Kekulé, ея гидратъ, въ видѣ желтой массы, тоже скоро переходящей въ разложеніе. Діазоамидосоединенія вообще представляютъ кристаллическія вещества желтаго или желто-краснаго цвѣта. Они не летучи, и, при нагрѣваніи, разлагаются съ болѣе или менѣе сильнымъ взрывомъ. Діазоамидокислоты одарены явственно кислыми свойствами: онѣ образуютъ соли и сложные эфиры, вымѣнивая два пая (воднаго) водорода на металлы или алкогольные радикалы. Діазоамидопроизводныя углеводородовъ (напр., — бензола) не имѣютъ явственно щелочныхъ свойствъ, способны, однако же, давать двойныя соли съ хлористыми платиной и золотомъ.

Азотнокислыя соединенія діазопроизводныхъ тоже вообще представляютъ легко кристаллизующіяся вещества, не рѣдко вовсе не окрашенныя и одаренныя значительною взрывчатостью; азотнокислый діазобензолъ, напр., взрывается не только при нагрѣваніи, но также отъ тренія или удара, и при томъ съ бóльшею силою, чѣмъ гремучекислая ртуть. — Кислыя свойства кислотныхъ соединеній діазокислотъ выражены слабо: онѣ могутъ, однако, давать эфиры; существуетъ, напр., азотнокислый діазобензойный эфиръ. Съ другой стороны, извѣстны не только различныя кислотныя соединенія діазопроизводныхъ, происходящихъ отъ углеводородовъ, но также и ихъ различныя металлическія соединенія. Кромѣ упомянутаго выше калійнаго соединенія діазобензола, которое получается въ видѣ бѣлыхъ листоватыхъ щелочныхъ кристалловъ, поглощающихъ углекислоту, мо-

гутъ быть получены и соотвѣтствующія соединенія барія, свинца, серебра, ртути и проч., при приливаніи къ раствору калійнаго соединенія раствора металлическихъ солей. Такъ называемыя хлороводородокислыя соединенія діазопроизводныхъ, напр., хлороводородный діазобензолъ $C_6H_5N_2Cl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}(N_2)$, даютъ съ хлористой платиной и хлористымъ золотомъ кристаллическія двойныя соли.

Многочисленныя діазоамидовещества могутъ быть получены соотвѣтствующими двойными разложеніями. Такъ, этимъ путемъ могутъ быть приготовлены не только тѣ діазоамидосоединенія, которыя могутъ быть разсматриваемы какъ производныя двухъ частицъ одного или двухъ различныхъ углеводородовъ, двухъ частицъ одной или двухъ различныхъ кислотъ, но также и смѣшанныя, образующіяся изъ частицы какого либо углеводорода и частицы какой либо кислоты, какъ, напр., амидобензойнокислый діазобензолъ $C_{13}H_{11}O_2N_3 = \left.\begin{matrix}[C_6H_5(N_2)]'\\[C_6H_4(CO,HO)]'\end{matrix}\right\}(HN)''$.

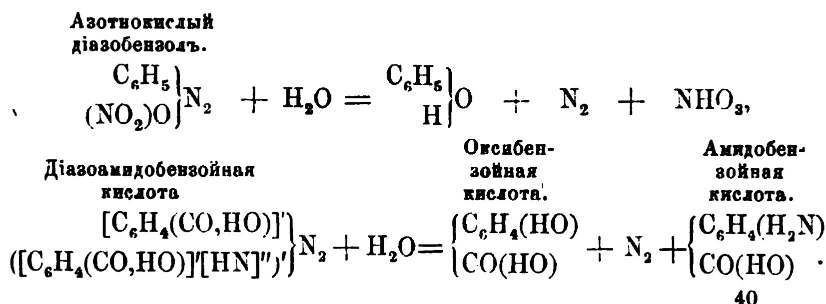
Такимъ образомъ является возможность образованія множества тѣлъ, изъ которыхъ многія будутъ изомерны или метамерны между собою, а нѣкоторыя также и съ азосоединеніями, содержащими амміакальный остатокъ. Изомерны будутъ, напримѣръ: амидобензойнокислый діазобензолъ, амидодрацилокислый діазобензолъ и антранилокислый діазобензолъ или діазобензойноамидодрациловая кислота, діазоамидобензойная кислота, діазоамидодрациловая кислота, діазодрацилоамидобензойная кислота и проч. Метамерны будутъ: амидобензойнокислый діазотолуолъ и амидотолуилокислый діазобензолъ; метамеренъ съ этими двумя тѣлами былъ бы также діазобензойнокислый амидотолуолъ и проч. Наконецъ, одинаковымъ эмпирическимъ составомъ обладаютъ: діазоамидобензолъ и амидоазобензолъ (дифенилимидъ) діазоамидонафталинъ и амидо-азонафталинъ (амидодинафтилимидъ).

Образованіе всѣхъ этихъ соединеній, какъ уже сказано, происходитъ легко двойными разложеніями; азотнокислое діазосоединеніе даетъ, напр., съ амидокислотой или аминомъ, соотвѣтствующее діазо-амидосоединеніе и азотнокислую соль амидокислоты или амина; съ другой стороны, напр., соединеніе діазобензола съ кали, дѣйствуя на хлороводородокислый бензаланинъ,

производитъ амидобензойнокислый діазобензолъ, хлористый калій и воду. Подобныя смѣшанныя соединенія удерживаютъ до нѣкоторой степени химическія свойства обѣихъ частицъ, въ нихъ вошедшихъ. Амидобензойнокислый діазобензолъ можетъ, напр., давать и двойную соль съ хлороводородомъ и хлористой платиной, а также и сложный эфиръ — продуктъ замѣщенія воднаго водорода амидобензойной кислоты этиломъ.

Выше упомянутой метамеріи между діазоамидобензоломъ $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ [C_6H_5(HN)'']'\end{matrix}\right\}(N_2)''$ и амидоазобензоломъ $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ [(C_6H_4)''(H_2N)']'\end{matrix}\right\}(N_2)''$, заключающими одну общую составную часть $[C_6H_5(N_2)]'$, отвѣчаетъ возможность превращенія перваго изъ этихъ тѣлъ во второе. Такое превращеніе совершается по прошествіи нѣсколькихъ дней, всего лучше, если къ алкогольному раствору діазоамидобензола прибавить хлороводороднаго анилина (Kekulé). Оно можетъ быть разсматриваемо какъ двойное разложеніе, при которомъ изъ діазоамидобензола и соли анилина получаются амидоазобензолъ и та же соль анилина (Kekulé).

Превращенія діазопроизводныхъ. 284. Діазосоединенія обладаютъ, вообще, способностью легко подвергаться различнымъ превращеніямъ. Большинство случаевъ заключается здѣсь въ выдѣленіи азота (которое, со вскипаніемъ, легко совершается въ растворахъ) и обмѣнѣ его на новые паи или группы. При нагрѣваніи съ водою, вообще происходитъ замѣщеніе N_2 частицею воды, т. е. собственно — паемъ водорода и водянымъ остаткомъ. Реакція эта, ведущая къ образованію гидратнаго вещества (окси-вещества) — фенола изъ діазобензола, оксибензойной кислоты изъ діазобензойной и проч., — объясняетъ полученіе ароматическихъ алкоголей и оксикислотъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на водные растворы соотвѣтствующихъ амидосоединеній (ср. §§ 139 и 182); напримѣръ:



Азотнокислый діазобензолъ.

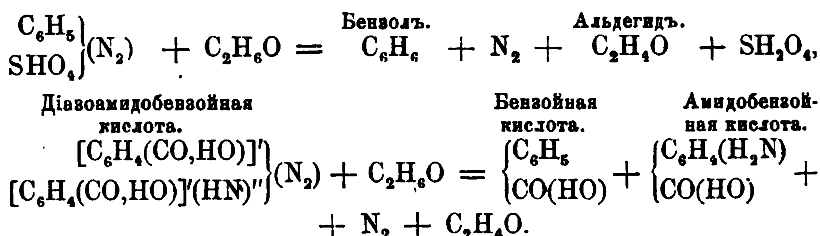
$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ (NO_2)O\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}O + N_2 + NHO_3,$$

Діазоамидобензойная кислота; Оксибензойная кислота; Амидобензойная кислота.

$$\left.\begin{matrix}[C_6H_4(CO,HO)]'\\ ([C_6H_4(CO,HO)]'[HN]'')'\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O = \begin{cases}C_6H_4(HO)\\ CO(HO)\end{cases} + N_2 + \begin{cases}C_6H_4(H_2N)\\ CO(HO)\end{cases}.$$

Съ галоидоводородными кислотами идетъ подобный же обмѣнъ: N_2 замѣщаются паемъ водорода и паемъ галоида, и образуется галоидное производное нормальнаго вещества; при дѣйствіи іодоводорода происходитъ, напр., іодобензолъ—изъ діазобензола (ср. § 282а), іодобензойная кислота—изъ діазобензойной (ср. § 202). Совершенно тѣ же превращенія совершаются съ частицей діазовещества, если оно взято въ соединеніи — въ видѣ діазо-амидопроизводнаго.

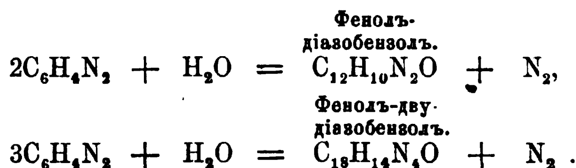
Если на діазопроизводное дѣйствуетъ алкоголь (этильный), при слабомъ нагрѣваніи, то, на счетъ его окисленія въ альдегидъ, можетъ происходить нормальное вещество:



$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SHO_4 \end{matrix}\right\}(N_2) + C_2H_6O = \underset{\text{Бензолъ.}}{C_6H_6} + N_2 + \underset{\text{Альдегидъ.}}{C_2H_4O} + SH_2O_4,$$

$$\left.\begin{matrix} [C_6H_4(CO,HO)]' \\ [C_6H_4(CO,HO)]'(HN)'' \end{matrix}\right\}(N_2) + C_2H_6O = \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO(HO) \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} C_6H_4(H_2N) \\ CO(HO) \end{matrix}\right. + N_2 + C_2H_4O.$$

При дѣйствіи слабаго щелока ѣдкаго кали, и при дѣйствіи углекислаго барита на азотнокислый діазобензолъ, получаются болѣе или менѣе сложныя тѣла, образованіе которыхъ происходитъ присоединеніемъ воды къ бóльшему или меньшему числу группъ $C_6H_4N_2$ (діазобензолъ Griess'а, азотнокислый діазобензолъ безъ NHO_3), съ выдѣленіемъ изъ нихъ опредѣленнаго количества азота. Съ кали имѣетъ мѣсто слѣдующая реакція: $4C_6H_4N_2 + H_2O = C_{24}H_{18}N_2O + N_6$, а съ углекислымъ баритомъ происходятъ:



$$2C_6H_4N_2 + H_2O = \underset{\text{Фенолъ-діазобензолъ.}}{C_{12}H_{10}N_2O} + N_2,$$

$$3C_6H_4N_2 + H_2O = \underset{\text{Фенолъ-двудіазобензолъ.}}{C_{18}H_{14}N_4O} + N_2 .$$

По эмпирическому составу, вещества эти, образующія желто-бурые кристаллы, представляютъ какъ бы соединеніе фенола съ одной или двумя группами $C_6H_4N_2$. Первое изъ нихъ, имѣющее тотъ же эмпирическій составъ какъ азоксибензидъ, можетъ вымѣнивать пай водорода на металлы.

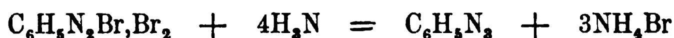
При дѣйствіи алкогольнаго щелока ѣдкаго кали на азотнокислый діазобензолъ, кромѣ образованія только что упомянутаго продукта и бензола, часть его разлагается еще согласно уравненію:

$$2C_6H_4N_2 + C_2H_6O = \underset{\text{Дифенилъ.}}{C_{12}H_{10}} + C_2H_4O + N_4 .$$

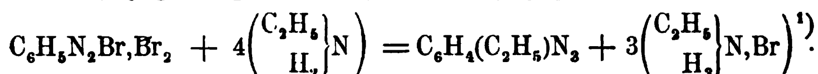
Съ амміакомъ происходитъ изъ азотнокислаго діазобензола, частью, тотъ же продуктъ, что съ кали; другая же часть діазобензола превращается въ діазоамидобензолъ:

$$2C_6H_4N_2 + NH_3 = C_{12}H_{11}N_3 + N_2.$$

Бромоводородный діазобензолъ можетъ соединяться съ бромомъ. Соединеніе это—двубромистый бромоводородный діазобензолъ $C_6H_5N_2Br,Br_2$ — получается, въ видѣ бурожелтаго масла, застывающаго въ кристаллы, дѣйствіемъ раствора брома въ бромоводородной кислотѣ на азотнокислый діазобензолъ. Соотвѣтствующія бромистыя соединенія существуютъ также и для діазокислотъ, какъ, напр., двубромистая бромоводородная діазобензойная кислота $C_7H_5O_2N_2Br,Br_2$. Дѣйствіе амміака и аминовъ на эти бромистыя соединенія ведетъ къ образованію особой группы тѣлъ (Griess). Изъ двубромистаго бромоводороднаго діазобензола происходитъ маслообразный продуктъ, одаренный особымъ, сильнымъ одуряющимъ запахомъ (Griess); съ амміакомъ происходитъ такъ называемый діазобензолимидъ $C_6H_5N_2N$, а съ этиламиномъ—этилдіазобензолимидъ $C_6H_4(C_2H_5)N_2N$:



$$C_6H_5N_2Br,Br_2 + 4H_3N = C_6H_5N_3 + 3NH_4Br$$



$$C_6H_5N_2Br,Br_2 + 4\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right) = C_6H_4(C_2H_5)N_3 + 3\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\Big\}N,Br\right)$$ [1]

Съ парами воды эти послѣднія вещества способны перегоняться безъ разложенія; нагрѣтыя сами по себѣ, они разлагаются со взрывомъ. — При дѣйствіи выдѣляющагося водорода (цинка и сѣрной кислоты въ алкогольномъ растворѣ) діазобензолимидъ переходитъ въ анилинъ:

$$C_6H_5N_3 + 8H = C_6H_7N + 2H_3N.$$

Двубромистыя бромоводородныя діазокислоты относятся къ амміаку подобнымъ же образомъ; такъ, напр., двубромистая бромоводородная діазобензойная кислота даетъ при этомъ, такъ называемый, имидъ діазобензойной кислоты $C_7H_5O_2N_3$ — тѣло, содержащееся какъ кислота (Griess).

---

[1]) Если въ діазобензольныхъ производныхъ пять паевъ водорода соединены съ ароматической углеродной группировкой, то можно ожидать, что при соотвѣтствующихъ условіяхъ изъ діазобензолимида получится бензолъ, а изъ этилдіазобензолимида, въ которомъ пятый пай водорода замѣщенъ этиломъ, этилированный бензолъ (этилфенилъ). Осуществленіе этой послѣдней реакціи служило бы подтвержденіемъ ипотезы Kekulé (§ 282а).

КЛАССЪ ЧЕТВЕРТЫЙ.

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ [1]).

Углеродистыя металлосодержащія вещества вообще. 285. Въ углеродистыхъ соединеніяхъ, описанныхъ выше и содержащихъ металлы, эти послѣдніе находятся вообще не въ прямой связи съ углемъ частицъ. Таковы: соли различныхъ кислотъ, металлическія производныя алкоголей и амидовъ, меркаптиды и проч. Исключеніе составляютъ здѣсь, вѣроятно, — въ нѣкоторыхъ случаяхъ, по крайней мѣрѣ — ціанистыя соединенія, но за то, на этихъ соединеніяхъ лежитъ особый характерный отпечатокъ, чѣмъ и оправдывается ихъ сопоставленіе въ отдѣльную группу. Существуетъ, однако же, еще обширный разрядъ веществъ, въ которыхъ сродство паевъ металла насыщается сполна или отчасти углероднымъ сродствомъ углеводородныхъ группъ: такимъ именно производнымъ и присвояется собственно названіе **металлорганическихъ** соединеній. Въ значительномъ большинствѣ извѣстныхъ нынѣ случаевъ, эти углеводородныя группы суть радикалы одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей.

Если нельзя признать существованія естественной границы между металлами и неметаллическими элементами, то еще менѣе естественно было бы примѣнять этотъ принципъ для раздѣленія того класса веществъ, о которыхъ идетъ рѣчь. На самомъ дѣлѣ, извѣстно, что металлорганическія соединенія ртути, олова, или свинца показываютъ большое сходство съ металлорганическими соединеніями висмута, сурьмы и мышьяка, и что эти послѣднія

---

[1]) При настоящемъ состояніи науки, представляется болѣе правильнымъ (ср. § 80) сблизить въ одинъ классъ всѣ соединенія, заключающія металлы или другіе элементы (кромѣ кислорода, двуатомной сѣры и азота) въ непосредственной связи съ углемъ углеводородныхъ группъ, и раздѣлить этотъ классъ на группы, руководясь преимущественно атомностью элементовъ, связывающихъ частицу.

вещества, въ свой чередъ, чрезвычайно сходны съ соотвѣтствующими соединеніями фосфора и т. д. Такимъ образомъ, въ числѣ металлорганическихъ соединеній, приходится разумѣть и соединенія съ алкагольными радикалами фосфора, бора, кремнія, сѣры (ср. сноску § 206), селена и проч.

Особый разрядъ веществъ, которыя можно сблизить до нѣкоторой степени съ металлорганическими соединеніями, составятъ металлосодержащія производныя углеводородовъ C_nH_{2n-2} (ацетилена, аллилена). Производныя эти, повидимому, хотя и содержатъ металлы въ непосредственной связи съ углемъ, но отличаются отъ настоящихъ металлорганическихъ соединеній, упомянутыхъ выше, тѣмъ, что въ нихъ металлическій пай не насыщаетъ сполна сродства углеводородной группы: настоящія металлорганическія соединенія можно разсматривать какъ частицу соединеній (напр. хлористыхъ) металла, въ которой большее или меньшее число паевъ хлора замѣщено алкогольнымъ радикаломъ, а металлическія производныя ацетилена и аллилена, напротивъ, могутъ разсматриваться какъ производныя частицы непредѣльныхъ углеводородовъ, въ которой часть водорода замѣстилась металломъ.

Значеніе атомности элемента, образующаго металлорганическое соединеніе. 286. Понятно, что составъ каждаго изъ настоящихъ металлорганическихъ соединеній находится въ прямой зависимости отъ атомности того элемента, пай котораго обусловливаетъ связь углеводородныхъ радикаловъ въ частицѣ. Предѣльное, вполнѣ насыщенное металлорганическое соединеніе элемента X, обладающаго атомностью n, будетъ:

$$X^nR'_n,$$

гдѣ R' изображаетъ мэтилъ, этилъ, амилъ и т. п. [1]). Эти R', находящіеся въ частицѣ, могутъ быть или тожественны, или различны. — Если X можетъ дѣйствовать и меньшимъ числомъ единицъ сродства, т. е. давать не вполнѣ насыщенныя соединенія, то, обыкновенно, могутъ быть получены металлорганическія производныя, соотвѣтствующія этимъ соединеніямъ. Напр., для мышьяка и сурьмы, дѣйствующихъ подобно азоту, въ однихъ сое-

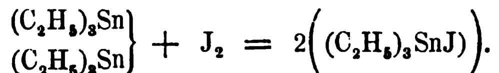
[1]) До сихъ поръ почти исключительно изслѣдуемы были соединенія трехъ этихъ радикаловъ, но, безъ сомнѣнія, существуютъ металлорганическія соединенія, заключающія радикалы различныхъ другихъ алкоголей.

диненіяхъ пятью, въ другихъ — тремя единицами сродства, извѣстны производныя:

$$(CH_3)_5As, \qquad (CH_3)_5Sb,$$
$$(CH_3)_3As, \qquad (CH_3)_3Sb.$$

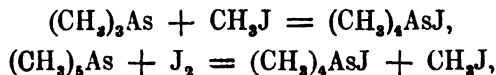
Независимо отъ существованія такихъ насыщенныхъ или ненасыщенныхъ частицъ, отвѣчающихъ, по количеству алкогольныхъ радикаловъ, опредѣленной атомности, съ которою элементъ способенъ являться въ своихъ простѣйшихъ (напр. галоидныхъ) соединеніяхъ, — обыкновенно существуютъ еще металлорганическія соединенія того же элемента, представляющія остатки этихъ частицъ. Такіе остатки, удвояясь, являются въ видѣ самостоятельныхъ веществъ, кажущихся съ перваго взгляда не отвѣчающими обыкновенной атомности элемента, въ нихъ заключеннаго. Соединенія этой послѣдней формы въ особенности характеристичны для описываемаго класса тѣлъ. — Для мышьяка, напр., кромѣ двухъ производныхъ, упомянутыхъ выше, извѣстно еще соединеніе $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}$, а для четырехатомнаго олова ($Sn^{IV} = 118$) получены не только производныя $(C_2H_5)_4Sn$ и $(C_2H_5)_2Sn$, но также производное $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\(C_2H_5)_3Sn\end{matrix}\right\}$.

Металлорганическія частицы, вполнѣ насыщенныя, способны, какъ и всѣ предѣльныя вещества, только къ двойнымъ разложеніямъ, преимущественно къ обмѣну бо́льшаго или меньшаго числа своихъ радикаловъ на другіе паи или группы; тѣ же тѣла, которыя обладаютъ свободнымъ сродствомъ (какъ, напр., $(CH_3)_3As$), могутъ вступать не только въ обмѣнъ, но и въ прямыя соединенія; наконецъ, вещества, представляющія удвоенные остатки (напр. $[(CH_3)_2As]_2$) имѣютъ большую склонность реагировать такъ, что частица ихъ дѣлится на двое, и каждая половина вступаетъ въ соединеніе; напримѣръ:

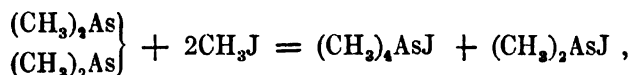


$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\(C_2H_5)_3Sn\end{matrix}\right\} + J_2 = 2\Big((C_2H_5)_3SnJ\Big).$$

Ясно, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ и обмѣнъ, и прямое соединеніе могутъ вести къ образованію однихъ и тѣхъ же веществъ. Таковы будутъ, напр., случаи:

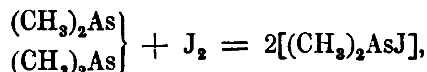


$$(CH_3)_3As + CH_3J = (CH_3)_4AsJ,$$
$$(CH_3)_5As + J_2 = (CH_3)_4AsJ + CH_3J,$$



$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\} + 2CH_3J = (CH_3)_4AsJ + (CH_3)_2AsJ\ ,$$

или



$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\} + J_2 = 2[(CH_3)_2AsJ],$$

$$(CH_3)_3As + J_2 = (CH_3)_2AsJ + CH_3J$$ (при нагрѣваніи).

Такимъ соединеніямъ отвѣчаютъ цѣлые ряды производныхъ, заключающихъ, вмѣсто галоида, другіе паи или группы. Въ каждомъ изъ этихъ рядовъ сохраняется (является радикаломъ) опредѣленный остатокъ металлорганической частицы—все равно, способенъ или не способенъ онъ существовать самостоятельно. Если элементъ можетъ образовать болѣе одного соединенія, то и металлорганическіе радикалы, представляющіе остатки соединенія меньшей насыщенности, бываютъ способны давать производныя вполнѣ—и производныя не вполнѣ насыщенныя. Такъ, для мышьяка получаются, напримѣръ:

$R_5'As$ и R'_3As

R'_4AsCl

R'_3AsCl_2

R'_2AsCl_3 и R'_2AsCl

$R'AsCl_4$ и $R'AsCl_2$.

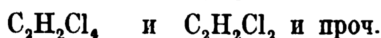
Въ образованіи и взаимныхъ отношеніяхъ этихъ тѣлъ, очевидно, повторяется то же, что имѣетъ мѣсто для различныхъ другихъ углеродистыхъ и безуглеродныхъ соединеній; напримѣръ:

C_2H_6 и C_2H_4

C_2H_5Cl

$C_2H_4Cl_2$

$C_2H_3Cl_3$ и C_2H_3Cl



$C_2H_2Cl_4$ и $C_2H_2Cl_2$ и проч.

или

NH_4Cl NH_3

$NH_3R'Cl$ NH_2R'

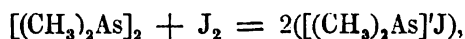
$NH_2R'_2Cl$ NHR'_2 и проч.

или также

PCl_5 PCl_3

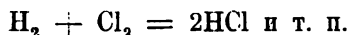
PH_4J PH_3

Остатки $(R_4As)'$, $(R'Hg'')'$ и т. п. являются, слѣдовательно, радикалами, подобными этилу, аммонію и проч.—группами, извѣстными только въ соединеніяхъ; $(R'As)''$ или ^{IV} и т. п. можетъ быть сравненъ (если не принимать во вниманіе атомность его), напр., съ виниломъ, тоже дающимъ, какъ предѣльныя, такъ и непредѣльныя соединенія; а $R_3'As$ уподобляется амміаку, аминамъ, этилену съ его гомологами и проч. Съ другой стороны, тѣ металлорганическія соединенія, которыя, какъ было сказано, представляютъ удвоенные остатки частицъ, могутъ быть, подобно ціану, сопоставлены съ элементами. Въ самомъ дѣлѣ, слѣдующія реакціи соотвѣтствуютъ одна другой:



$$[(CH_3)_2As]_2 + J_2 = 2([(CH_3)_2As]'J),$$

$$C_2N_2 + K_2 = 2CNK,$$



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl \text{ и т. п.}$$

Химическія и физическія свойства металлорганическихъ соединеній вообще. 287. По роли, которую играютъ въ своихъ соединеніяхъ группы, состоящія изъ металла или извѣстнаго неметаллическаго элемента и алкогольныхъ радикаловъ, эти группы бóльшею частью могутъ быть сближены съ металлами различной атомности. Въ самомъ дѣлѣ, онѣ обыкновенно способны давать ряды соединеній кислородныхъ, сѣрнистыхъ, галоидныхъ и соляныхъ, легко входящихъ въ двойныя разложенія и совершенно соотвѣтствующихъ такимъ же металлическимъ соединеніямъ. Соединенія ихъ съ водянымъ остаткомъ нерѣдко, подобно гидратамъ металловъ, обладаютъ опредѣленнымъ щелочнымъ характеромъ; а гидраты, содержащіе, кромѣ того, еще и кислородъ, связанный обѣими единицами сродства съ металломъ (что возможно, разумѣется, для металлорганическихъ радикаловъ, обладающихъ атомностью не менѣе 3-хъ), могутъ обнаруживать, какъ и у нѣкоторыхъ металловъ, кислыя свойства. Вообще, алкогольные радикалы, насыщая часть сродства многоатомнаго металлическаго пая, значительно возвышаютъ его химическую дѣятельность и придаютъ ему, если можно такъ выразиться, болѣе металлическій, болѣе щелочный характеръ; насыщая же часть сродства пая неметаллическаго, алкогольные радикалы могутъ сообщать ему характеръ металла. Такъ, напр., группы $(R'Zn'')'$, по своей химической энергіи, приближаются къ калію и натрію, а химическій характеръ группъ $(R'_2P''')'$, $(R'_3S^{V})'$ и проч. сходенъ съ характеромъ

металловъ. Металлическій характеръ металлорганическихъ группъ выражается бо́льшею частью и въ значительномъ сродствѣ ихъ къ кислороду: окисляемость частицъ, состоящихъ только изъ металла и алкогольныхъ радикаловъ, имъ связываемыхъ, доходитъ нерѣдко до способности разлагать воду и воспламеняться на воздухѣ — обстоятельство, условливающее необходимость совершать всѣ операціи съ такими веществами не иначе, какъ въ сухой безкислородной атмосферѣ (водорода, азота, свѣтильнаго газа или угольной кислоты). Надобно замѣтить, впрочемъ, что индивидуальность элемента тоже имѣетъ опредѣленное вліяніе на химическій характеръ образуемыхъ имъ металлорганическихъ группъ: напр., химическое значеніе пая кремнія въ такихъ группахъ скорѣе всего приближается къ значенію углероднаго пая.

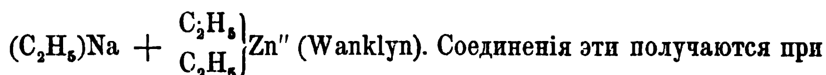
Интересно, что индивидуальныя различія, существующія между элементами, принадлежащими къ одной и той же естественной группѣ, сглаживаются въ ихъ металлорганическихъ соединеніяхъ, и сглаживаются тѣмъ болѣе, чѣмъ бо́льшее число алкогольныхъ радикаловъ вошло въ ихъ частицу: напр., R'_3As и R'_3Sb очень сходны между собою, а еще сходнѣе R'_3AsJ и R'_3SbJ, и при томъ не только между собою, но и съ соединеніями R'_4PJ и R'_4NJ.

Физическія свойства металлорганическихъ соединеній и ихъ производныхъ весьма разнообразны. Вещества, заключающія — кромѣ элемента, которому металлорганическое соединеніе принадлежитъ — только алкогольные радикалы, представляютъ обыкновенно тяжелыя, безцвѣтныя жидкости, болѣе или менѣе летучія. Летучесть эта тѣмъ вообще больше, чѣмъ проще алкогольные радикалы, находящіеся въ частицѣ. Возможность—по плотности пара судить о величинѣ частицы вполнѣ насыщенныхъ металлорганическихъ соединеній (преимущественно мэтильныхъ), — а слѣдовательно и о количествѣ паевъ алкогольнаго радикала, связываемыхъ паемъ элемента въ частицу — даетъ средство судить о величинѣ и атомности этого пая. Между кислотными, сѣрнистыми и галоидными соединеніями металлорганическихъ группъ встрѣчаются, какъ жидкія, такъ и твердыя кристаллическія тѣла, а кислородныя соли ихъ обыкновенно тверды и хорошо кристаллизуются.

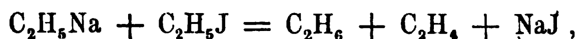
ПЕРВАЯ ГРУППА.

Металлорганическія соединенія одно- и двуатомныхъ металловъ.

Металлорганическія соединенія одноатомныхъ металловъ. 288. Изъ металлорганическихъ соединеній одноатомныхъ металловъ еще ни одного не получено въ чистомъ состояніи. Болѣе извѣстны: натрій-этилъ $(C_2H_5)Na$ и натрій-мэтилъ $(CH_3)Na$ въ видѣ соединенія съ цинк-этиломъ и цинк-мэтиломъ; напр.,



$(C_2H_5)Na + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''$ (Wanklyn). Соединенія эти получаются при дѣйствіи натрія, въ холодѣ, на цинк-этилъ и цинк-мэтилъ, при чемъ часть цинк-этила разлагается такъ, что цинкъ выдѣляется въ свободномъ состояніи, замѣщаясь натріемъ. Они имѣютъ кристаллическій видъ; при нагрѣваніи разлагаются; на воздухѣ загораются почти со взрывомъ и мгновенно чрезвычайно жадно реагируютъ съ водою. Съ іодистымъ этиломъ, натрій-этилъ разлагается согласно уравненію:



$$C_2H_5Na + C_2H_5J = C_2H_6 + C_2H_4 + NaJ,$$

и это обстоятельство объясняетъ, почему нельзя получить натрій-этилъ дѣйствіемъ іодистаго этила на металлъ—способомъ, которымъ приготовляются металлорганическія соединенія многихъ другихъ металловъ.

Углекислота поглощается натрій-этиломъ и натрій-мэтиломъ (при дѣйствіи ея на упомянутыя двойныя соединенія) съ образованіемъ пропіонокислаго и уксуснокислаго натрія (см. § 166). Также поглощается ими окись углерода, при чемъ, повидимому, происходятъ кетоны (Wanklyn). При нагрѣваніи со ртутью и цинкомъ, двойное соединеніе натрій-этила съ цинк-мэтиломъ отдаетъ свой натрій ртути, образуя цинк-этилъ и амальгаму натрія.

Металлорганическія соединенія калія совершенно отвѣчаютъ натріевымъ, и одарены еще бо̀льшею химическою дѣятельностью. Тѣмъ же способомъ, которымъ получаются натріевыя и каліевыя соединенія, могутъ, кажется, быть приготовлены металлоргани-

ческія соединенія лития. Серебро (металлъ, считаемый одноатомнымъ) до сихъ поръ не удалось ввести въ прямое соединеніе съ алкогольными радикалами (ср. § 290).

289. Металлорганическія соединенія двуатомныхъ щелочныхъ металловъ остаются почти неизвѣстными: соединенія барія и стронція не приготовлены еще вовсе, этильное соединеніе кальція образуется, быть можетъ, въ реакціи этаго металла на цинк-этилъ, на который кальцій легко дѣйствуетъ даже безъ нагрѣванія (Wanklyn).

Магній, напротивъ, не дѣйствуетъ на цинк-этилъ даже и при нагрѣваніи, но магній-этилъ получается (Cahours) при нагрѣваніи размельченнаго металлическаго магнія съ іодистымъ этиломъ въ запаянной трубкѣ. Реакція идетъ здѣсь, безъ сомнѣнія, совершенно также, какъ съ цинкомъ (см. ниже), но начинается уже при обыкновенной температурѣ. Магній-этилъ представляетъ безцвѣтную, летучую, сильно пахнущую жидкость, самовозгарающуюся на воздухѣ и сильно разлагающую воду.

Цинкъ-этилъ и цинкъ-мэтилъ получаются или нагрѣваніемъ въ водяной банѣ іодистыхъ радикаловъ съ размельченнымъ металломъ, или нагрѣваніемъ цинка съ ртутными металлорганическими соединеніями (Frankland и Duppa). Въ первомъ случаѣ, для полученія цинк-этила достаточно снабдить сосудъ обратно поставленнымъ холодильникомъ, особенно если брать мелкія, разъѣденныя цинковыя стружки и къ нимъ примѣшать немного сплава цинка съ натріемъ (Beilstein, Rieth, Алексѣевъ); реакція идетъ довольно быстро уже при температурѣ кипѣнія іодистаго этила (около 72°); реакція съ іодистымъ мэтиломъ, напротивъ, совершается только выше точки кипѣнія этаго вещества (выше 43°), а потому приготовленіе цинк-мэтила слѣдуетъ вести въ герметически закрытыхъ сосудахъ. По наружному виду эта реакція имѣетъ видъ прямаго соединенія:

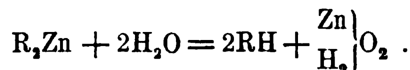
$$R'J + Zn = R'Zn''J'.$$

Происходящія, бѣлыя кристаллическія тѣла представляютъ въ сущности іодистый цинк-одноэтилъ $[(C_2H_5)Zn'']J$ или іодистый цинк-одномэтилъ. При нагрѣваніи, тѣла эти даютъ іодистый цинкъ и цинк-этилъ или цинк-мэтилъ:

$$2(CH_3Zn)J = (CH_3)_2Zn + ZnJ_2.$$

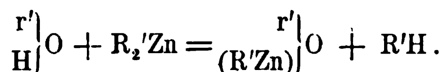
Изъ меркурорганическихъ соединеній, цинкъ выдѣляетъ, при нагрѣваніи, ртуть, которая амальгамируетъ цинкъ, и замѣщается другой его частью.

Металлорганическія соединенія цинка представляютъ тяжелыя, безцвѣтныя жидкости, улетучивающіяся тѣмъ труднѣе, чѣмъ сложнѣе алкогольные радикалы, находящіеся въ частицѣ: цинкмэтилъ кипитъ при 46°, цинк-этилъ [1]) — при 118°, цинк-амилъ — при 220°. Всѣ они обладаютъ характеристичными запахами, но особенно силенъ, непріятенъ и упоренъ запахъ цинк-мэтила, котораго пары, однако же, не оказываютъ ядовитаго дѣйствія. Цинкмэтилъ и цинк-этилъ загораются на воздухѣ, и горятъ характеристичнымъ цинковымъ пламенемъ, отдѣляя, если притокъ воздуха достаточенъ, окись цинка въ видѣ густаго бѣлаго дыма. При недостаточномъ количествѣ кислорода, горѣніе можетъ сопровождаться выдѣленіемъ металлическаго цинка въ размельченномъ состояніи. Цинк-амилъ дымится на воздухѣ не загораясь, но вспыхиваетъ въ кислородѣ. Съ водою, всѣ эти вещества быстро разлагаются согласно уравненію:



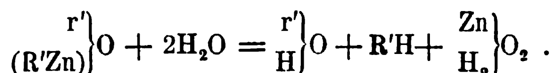
$$R_2Zn + 2H_2O = 2RH + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 .$$

Съ гидратными соединеніями, напр., съ алкоголями, они даютъ вообще реакцію:



$$\left.\begin{matrix}r'\\H\end{matrix}\right\}O + R_2'Zn = \left.\begin{matrix}r'\\(R'Zn)\end{matrix}\right\}O + R'H .$$

Происходящія вещества — аналоги алкоголятовъ калія и натрія — обыкновенно бѣлы, тверды, и съ водою возрождаютъ алкоголь:



$$\left.\begin{matrix}r'\\(R'Zn)\end{matrix}\right\}O + 2H_2O = \left.\begin{matrix}r'\\H\end{matrix}\right\}O + R'H + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 .$$

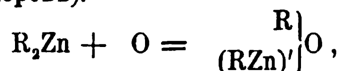
Выдѣленіе углеводородовъ при дѣйствіи воды можетъ служить здѣсь, какъ и въ другихъ случаяхъ, признакомъ присутствія въ частицѣ металла непосредственно соединеннаго съ углемъ алкогольнаго радикала.

Съ галоидными производными, металлорганическія соединенія цинка могутъ подвергаться двойнымъ разложеніямъ, а дѣйствуя на кислородныя вещества — замѣщать пай кислорода двумя паями своего радикала (см. §§ 104, 132, 179, 215).

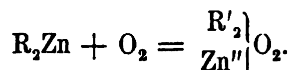
При медленномъ окисленіи, цинкорганическія соединенія по-

[1]) Кадмій-этилъ, получаемый также какъ цинк-этилъ и весьма съ нимъ сходный, но извѣстный еще мало, — кипитъ выше 180° (Wanklyn).

глощаютъ сначала одинъ, — потомъ второй пай кислорода (Frankland, Duppa, Бутлеровъ):

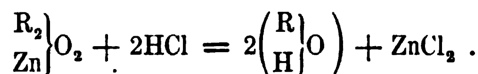


$$R_2Zn + O = \left.\begin{matrix} R \\ (RZn)' \end{matrix}\right\} O ,$$



$$R_2Zn + O_2 = \left.\begin{matrix} R'_2 \\ Zn'' \end{matrix}\right\} O_2 .$$

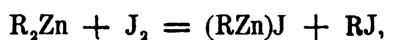
Въ первомъ случаѣ происходятъ тѣ же производныя, какъ и въ реакціи съ алкоголями, во второмъ — алкоголяты цинка. Послѣднія вещества, съ кислотою (напр. хлороводородною), разлагаются безъ выдѣленія газа:



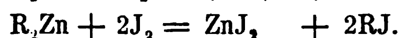
$$\left.\begin{matrix} R_2 \\ Zn \end{matrix}\right\} O_2 + 2HCl = 2\left(\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + ZnCl_2 .$$

Это превращеніе, также какъ и разложеніе соединеній формулы $\left.\begin{matrix} R \\ (R'Zn)' \end{matrix}\right\} O$ водою, доставляетъ возможность, отъ металлорганическихъ соединеній цинка переходить къ алкоголямъ, которыхъ радикалъ находился въ этихъ соединеніяхъ.

Сѣра относится къ цинкорганическимъ соединеніямъ также какъ кислородъ, и даетъ съ ними меркаптиды цинка. Галоиды способны вызывать подобныя же реакціи; напримѣръ:

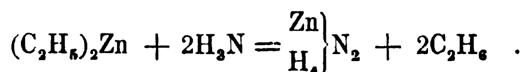


$$R_2Zn + J_2 = (RZn)J + RJ,$$



$$R_2Zn + 2J_2 = ZnJ_2 + 2RJ.$$

Амміакъ поглощается цинк-этиломъ и, съ отдѣленіемъ C_2H_6, происходитъ такъ называемый **цинкамидъ** (Frankland):

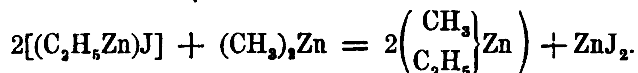


$$(C_2H_5)_2Zn + 2H_3N = \left.\begin{matrix} Zn \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 + 2C_2H_6 .$$

Діэтиламинъ реагируетъ соотвѣтствующимъ образомъ, производя **этилированный цинкамидъ** $\left.\begin{matrix} Zn \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix}\right\} N_2$. Также поглощаются цинк-этиломъ окись азота (Frankland) и сѣрнистый ангидридъ (Hobson, ср. § 300), при чемъ образуются цинковыя соли особыхъ кислотъ.

При дѣйствіи цинк-этила на іодистое закисное желѣзо выдѣляется газъ, состоящій преимущественно изъ этилена, и происходитъ черное порошковатое водородистое желѣзо, формула котораго не извѣстна (Wanklyn и Carius).

Смѣшанныя металлорганическія соединенія цинка, напр., $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$ и т. п. еще не приготовлены, но, по всей вѣроятности, могутъ существовать. Они получатся, быть можетъ, реакціей:



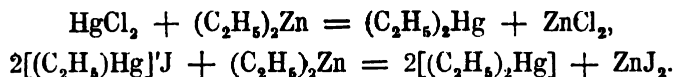
$$2[(C_2H_5Zn)J] + (CH_3)_2Zn = 2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn\right) + ZnJ_2.$$

Соединенія цинка со вторичными и третичными алкогольными радикалами также пока не извѣстны. Полученіе ихъ затрудняется стремленіемъ этихъ радикаловъ распадаться. Такое стремленіе замѣтно даже въ цинк-амилѣ, который, при возвышенной температурѣ, разлагается болѣе или менѣе, производя углеводороды. Іодистый псейдопропилъ сильно дѣйствуетъ на цинкъ, при маломъ нагрѣваніи, а изъ полученной массы, при перегонкѣ, выдѣляются углеводороды, содержащіе весьма мало металлорганическаго вещества (Марковниковъ). Іодистый третичный псейдобутилъ, съ цинкомъ и водою, развиваетъ постепенно, уже при обыкновенной температурѣ — и даже въ холодѣ — сильную реакцію. При этомъ отдѣляется газъ, состоящій изъ почти равныхъ объемовъ триметилформена и одного изъ видоизмѣненій бутилена (см. § 106а), и въ то же время происходитъ весьма мало водной окиси цинка. Эта послѣдняя должна была бы представлять главный, а бутиленъ только второстепенный продуктъ, если бы образованіе триметилформена имѣло причиною разложеніе водою образовавшагося сначала цинкорганическаго соединенія.

290. Между меркурорганическими соединеніями извѣстны хорошо только производныя окисной ртути $Hg'' = 200$, т. е. — тѣла, изъ которыхъ предѣльнымъ будетъ отвѣчать формула R'_2Hg''. Вещества эти — въ отличіе отъ группъ ($R'Hg''$), находящихся въ многочисленныхъ производныхъ и называемыхъ радикалами **меркур-мэтиломъ**, **меркур-этиломъ** и **меркур-амиломъ** — могутъ быть обозначены именами **меркур-димэтила**, **меркур-діэтила** и **меркур-діамила**.

Для удвоеннаго (закиснаго) пая ртути $(Hg_2)''$ до сихъ поръ не удалось приготовить металлорганическихъ соединеній.

Меркур-діэтилъ и его аналоги получаются дѣйствіемъ цинкорганическихъ соединеній на галоидныя соединенія окисной ртути или на галоидныя соединенія меркур-этила и его аналоговъ; напримѣръ:

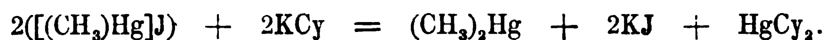


$$HgCl_2 + (C_2H_5)_2Zn = (C_2H_5)_2Hg + ZnCl_2,$$
$$2[(C_2H_5)Hg]'J + (C_2H_5)_2Zn = 2[(C_2H_5)_2Hg] + ZnJ_2.$$

Въ силу послѣдней реакціи, можно, какъ кажется, приготовить и смѣшанное мэтило-этильное соединеніе (Frankland).

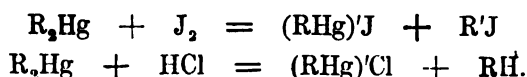
Гораздо легче получаются, уже при обыкновенной температурѣ, меркурорганическія соединенія при дѣйствіи алкогольныхъ іодангидридовъ на амальгаму натрія (содержащую около $^1/_{500}$ этаго послѣдняго) въ присутствіи уксуснаго эфира (около 1 ч. на 10 ч. іодангидрида). Уксуснокислый этилъ можетъ быть замѣненъ также уксуснокислымъ мэтиломъ или муравейнокислымъ этиломъ; самый эфиръ не входитъ въ реакцію, но безъ него дѣйствіе не происходитъ.

Меркур-димэтилъ можетъ быть полученъ еще при перегонкѣ іодистаго меркур-мэтила со щелочами или ціанистымъ каліемъ:



$$2([(CH_3)Hg]J) + 2KCy = (CH_3)_2Hg + 2KJ + HgCy_2.$$

Меркур-димэтилъ, меркур-діэтилъ и меркур-діамилъ представляютъ тяжелыя, безцвѣтныя, маслообразныя жидкости, нерастворимыя въ водѣ, обладающія слабымъ непріятнымъ запахомъ и сильно ядовитыя. На воздухѣ и съ водою они не измѣняются, но при зажиганіи легко загораются и сгораютъ, выдѣляя пары ртути. Меркур-димэтилъ кипитъ при 95°, меркур-діэтилъ—при 162°, меркур-діамилъ не улетучивается безъ разложенія. Галоиды и галоидоводородныя кислоты даютъ съ ними кристаллическія галоидныя соединенія меркур-радикаловъ; напримѣръ:



$$R_2Hg + J_2 = (RHg)'J + R'J$$
$$R_2Hg + HCl = (RHg)'Cl + RH.$$

Съ кислородными кислотами, безъ сомнѣнія, можно такимъ же образомъ получить соли.

Тѣ же іодистыя соединенія меркур-радикаловъ могутъ быть приготовлены вліяніемъ алкогольныхъ іодангидридовъ на ртуть при содѣйствіи свѣта, а хлористыя образуются также дѣйствіемъ сулемы, на предѣльныя меркурорганическія соединенія; напримѣръ:

$$(C_2H_5)_2Hg + HgCl_2 = 2[(C_2H_5)HgCl].$$

Отъ этихъ галоидныхъ соединеній, двойными разложеніями, легко перейти къ солямъ кислородныхъ кислотъ (которыя вообще способны кристаллизоваться), къ сѣрнистымъ соединеніямъ и гидратамъ. Такъ, напр., хлористый меркур-мэтилъ съ азотнокис-

лымъ серебромъ даетъ азотнокислый меркур-мэтилъ $N(CH_3Hg)O_3$, а дѣйствуя окисью серебра на хлористый меркур-этилъ въ растворѣ получаютъ растворъ гидрата $\left.\begin{matrix}C_2H_5Hg\\H\end{matrix}\right\}O$—сильно щелочнаго вещества, способнаго выдѣлять амміакъ изъ его соединеній, осаждать глиноземъ и т. п.

Подобно цинку (см. пред. §) дѣйствуютъ на меркурорганическія соединенія кадмій и висмутъ, но съ мѣдью, золотомъ, серебромъ и желѣзомъ не удается получить металлорганическихъ производныхъ (Frankland и Duppa) [1]).

290a. Проба полученія меркурорганическаго соединенія съ іодистымъ псейдогексиломъ (изъ маннита), помощью амальгамы натрія и уксуснаго эфира, не была успѣшна (Frankland и Duppa), однако же, съ іодистымъ псейдопропиломъ, пользуясь этимъ методомъ, какъ кажется, можно получить меркурорганическое соединеніе (Basselt). Это соединеніе, будто бы, обладаетъ способностью кристаллизоваться и легко разлагаться.

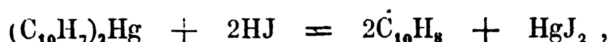
Непредѣльные алкогольные радикалы также могутъ давать со ртутью металлорганическія соединенія. Такъ, сюда относится, какъ кажется, вещество C_3H_5HgJ, представляющее, вѣроятно іодистый меркураллилъ; оно происходитъ въ видѣ бѣлыхъ серебристыхъ чешуекъ, при дѣйствіи іодистаго аллила на ртуть при обыкновенной температурѣ (Зининъ, Linnemann). Галоидоводородныя кислоты выдѣляютъ изъ него пропиленъ: $C_3H_5HgJ + HJ = C_3H_6 + HgJ_2$; а съ іодомъ оно возрождаетъ іодистый аллилъ: $C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$ (Linnemann). Далѣе (если вѣрно показаніе Campisi) возможно существованіе **меркурдибензила** $(C_7H_7)_2Hg'' = [C_6H_5(CH_2]'_2Hg''$, который представляетъ бѣлыя иглы, плавится выше 200°, мало растворимъ въ холодномъ спиртѣ, лучше въ кипящемъ и еще лучше въ эфирѣ.

Гораздо болѣе извѣстенъ, открытый въ новѣйшее время **меркурдинафтилъ** (Otto и Möviës). Вещество это образуется при нагрѣваніи въ теченіи нѣсколькихъ часовъ бензольнаго раствора монобромнафталина съ густой амальгамой натрія. Меркурдинафтилъ представляетъ мелкія, бѣлыя, блестящія призмы,

---

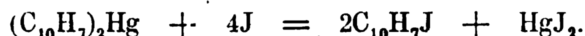
[1]) Для мѣди (которая принадлежитъ къ числу двуатомныхъ металловъ и довольно аналогична съ ртутью), какъ и для золота, серебра и желѣза, настоящихъ металлорганическихъ соединеній до сихъ поръ не извѣстно еще вовсе.

плавящіяся при 243°, въ водѣ не растворимъ, мало растворяется въ спиртѣ и эфирѣ, легче — въ кипящей углесѣрѣ, въ хлороформѣ и бензолѣ. При накаливаніи съ натронной известью меркурдинафтилъ, присоединяя элементы воды, разлагается, главнымъ образомъ, на нафталинъ и окись ртути; іодоводородная кислота также на цѣло разлагаетъ его на нафталинъ и іодное соединеніе ртути:



$$(C_{10}H_7)_2Hg + 2HJ = 2C_{10}H_8 + HgJ_2,$$

безъ образованія іодистаго меркурнафтила, какъ бы слѣдовало по аналогіи съ ртутными соединеніями предѣльныхъ радикаловъ. Съ іодомъ меркурдинафтилъ въ началѣ какъ будто даетъ бѣлый кристаллическій продуктъ присоединенія $C_{20}H_{14}HgJ_2$, который избыткомъ іода разлагается на моноіоднафталинъ и іодную ртуть:

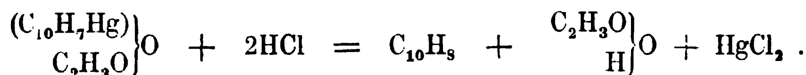


$$(C_{10}H_7)_2Hg + 4J = 2C_{10}H_7J + HgJ_2.$$

Съ уксусной кислотой меркурдинафтилъ подвергается реакціи:

$$(C_{10}H_7)_2Hg + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = C_{10}H_8 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\(C_{10}H_7Hg)'\end{matrix}\right\}O.$$

Что образующееся въ данномъ случаѣ соединеніе дѣйствительно выражается приведенной формулой строенія, и что, слѣдовательно, она представляетъ уксуснокислый меркурмононафтилъ, можно, кажется, заключить и изъ его отношенія къ хлороводородной кислотѣ:



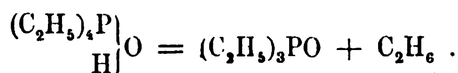
$$\left.\begin{matrix}(C_{10}H_7Hg)\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + 2HCl = C_{10}H_8 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + HgCl_2.$$

ВТОРАЯ ГРУППА.

Металлорганическія соединенія трех- (и пяти-) атомныхъ элементовъ.

Общій очеркъ металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы. 291. Фосфоръ, мышьякъ и сурьма — три элемента, составляющіе съ азотомъ одну естественную группу — даютъ и металлорганическія соединенія, отвѣчающія аминамъ и ихъ производнымъ. Какъ и въ другихъ соединеніяхъ, наибольшее сходство съ азотомъ замѣчается здѣсь у фосфора, а съ другой сто-

роны, металлорганическія соединенія мышьяка чрезвычайно сходны съ такими же соединеніями сурьмы. Хотя всѣ три элемента, о которыхъ идетъ рѣчь, способны соединяться съ водородомъ, но до сихъ поръ, однако же, ни для одного изъ нихъ, не получено тѣлъ амміакальнаго типа, заключающихъ водородъ, соотвѣтствующій амміакальному, т. е. такихъ, которыя представляли бы аналоги первичныхъ и вторичныхъ аминовъ. Здѣсь извѣстны только фосфины, арсины и стибины третичные (R'_3P, R'_3As, R'_3Sb). — Изъ числа производныхъ аммонійнаго типа, для одного фосфора, получаются вещества содержащія водородъ соотвѣтствующій амміакальному: только фосфины способны соединяться съ галоидоводородными кислотами, производя соли третичныхъ фосфоніевъ, напр., R'_3PHCl, между тѣмъ какъ для мышьяка и сурьмы образуются лишь соли вполнѣ замѣщенныхъ арсоніевъ и стибоніевъ, напр., R_4AsJ, R_4SbJ [1]). Въ этихъ соляхъ, и въ происходящихъ отъ нихъ гидратахъ,—напр., $\left.\begin{matrix}R_4P\\H\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}R_4As\\H\end{matrix}\right\}O$ и проч., — сходство соединеній азота, фосфора и мышьяка достигаетъ высшей степени. Однако и тутъ уже, между азотомъ и фосфоромъ есть характеристичное различіе: гидраты вполнѣ замѣщенныхъ аммоніевъ, разлагаясь при нагрѣваніи, даютъ третичный аминъ, углеводородъ C_nH_{2n} и воду (ср. § 254) — а гидраты соотвѣтствующихъ фосфоніевъ производятъ такъ называемыя окиси фосфиновъ, отдѣляя предѣльный углеводородъ; напримѣръ:



$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4P\\H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6 .$$

Въ самомъ дѣлѣ, способность фосфиновъ, арсиновъ и стибиновъ соединяться съ кислородомъ въ окись, дающую двойными разложеніями соли, — способность соединяться также съ сѣрою, съ двумя паями галоида — словомъ, играть роль металла — сближаетъ описываемыя металлорганическія соединенія съ такими же соединеніями другихъ элементовъ, и отличаетъ ихъ отъ производныхъ азота. То же самое дѣлаетъ, съ другой стороны, существованіе производныхъ, заключающихъ, напр., радикалы арсендвумэтилъ (какодилъ) $[(CH_3)_2As]'$ или $'''$ и арсен-мэтилъ

[1]) Вмѣсто именъ—этилфосфоній, мэтилстибоній и т. п., для группъ $(R_4P)'$, $(R_4Sb)'$ и т. п. употребляютъ иногда также названія фосфэтилій, стибмэтилій и проч.

$[(CH_3)_2As]''$ или IV и существованіе, въ видѣ самостоятельной частицы, перваго изъ нихъ $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}$, также какъ и соотвѣтствующаго ему фосфодвумэтила $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2P\\(CH_3)_2P\end{matrix}\right\}$. Наконецъ, характеристична еще возможность полученія соединеній формулы R_3As, R_3Sb и возможность полученія мышьяковыхъ соединеній съ кислыми свойствами, напр., — одноосновной арсен-двумэтиловой (какодиловой) кислоты $\left.\begin{matrix}[(CH_3)_2As]'''O\\H\end{matrix}\right\}O$ и двуосновной арсен-мономэтиловой кислоты $\left.\begin{matrix}(CH_3As)^{IV}O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Способы образованія металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы. 292. Главные способы образованія металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы заключаются: 1) въ дѣйствіи, или на самый элементъ, или на соединеніе его съ извѣстнымъ металломъ, алкогольнаго іодангидрида, и 2) въ дѣйствіи цинкорганическаго соединенія на галоидное соединеніе элемента.

Въ реакціи іодистаго мэтила на фосфористый кальцій (P. Thénard) или на фосфористый натрій (Hofmann и Cahours) происходятъ: самовозгорающійся жидкій фосфодимэтилъ, также жидкій триметилфосфинъ и кристаллическій іодистый тетрамэтилфосфоній. Аналогъ послѣдняго вещества—іодистый тетрэтилфосфоній, въ видѣ двойнаго кристаллическаго соединенія съ іодистымъ цинкомъ, получается также въ реакціи іодистаго этила на фосфористый цинкъ (Cahours). Изъ этаго двойнаго соединенія, дѣйствіемъ щелочи, легко удалить цинкъ, а болѣе сильнымъ дѣйствіемъ — разложить самое соединеніе $(C_2H_5)_4PJ$, и выдѣлить изъ него тріэтилфосфинъ $(C_2H_5)_3P$.—Совершенно соотвѣтствующія реакціи имѣютъ мѣсто между алкогольными іодангидридами и мышьяковистымъ натріемъ (Landolt) или мышьяковистымъ цинкомъ (Cahours), между тѣмъ какъ дѣйствіе тѣхъ же галоидангидридовъ на свободный мышьякъ ведетъ къ образованію желтыхъ, кристаллическихъ двойныхъ соединеній формулы $R_4AsJ + AsJ_3$ (Cahours и Riche). — При дѣйствіи іодистаго мэтила или іодистаго этила на соединеніе сурьмы съ каліемъ (Löwig и Schweizer) или съ натріемъ (Landolt) происходятъ триметил- или трі-

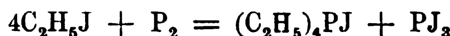
этил-стибинъ, соединяющіеся съ избыткомъ галоидангидрида въ соль стибонія.

Цинк-мэтилъ или цинк-этилъ сильно дѣйствуютъ на треххлористый фосфоръ или треххлористый мышьякъ, производя соединенія фосфиновъ или арсиновъ съ хлористымъ цинкомъ; напримѣръ:

$$2PCl_3 + 3[R'_2Zn] = 2R'_3P + 3ZnCl_2.$$

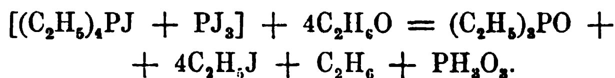
Вліяніемъ ѣдкаго кали, изъ этихъ двойныхъ соединеній выдѣляются R_3P или R_3As (Hofmann и Cahours). Подобную же реакцію можно получить, дѣйствуя, вмѣсто треххлористаго фосфора, его хлорокисью (Pebal), при чемъ, вѣроятно, кислородъ хлорокиси отнимается цинкорганическимъ соединеніемъ.

Фосфорныя соединенія, сверхъ того, удобно получаются также при нагрѣваніи іодистаго этила съ фосфоромъ (лучше — краснымъ) до 160°. Если къ образовавшейся бурой, кристаллической массѣ прибавить алкоголя, и снова нагрѣть до 160°, то, при перегонкѣ продукта, переходитъ сначала іодистый этилъ, а потомъ (послѣ растворенія остатка и нейтрализаціи раствора)—окись тріэтилфосфина (Carius). Интересно, что іодистый этилъ, реагирующій здѣсь сначала, потомъ снова сполна возрождается (Carius):



$$4C_2H_5J + P_2 = (C_2H_5)_4PJ + PJ_3$$

и



$$[(C_2H_5)_4PJ + PJ_3] + 4C_2H_6O = (C_2H_5)_3PO +$$
$$+ 4C_2H_5J + C_2H_6 + PH_3O_3.$$

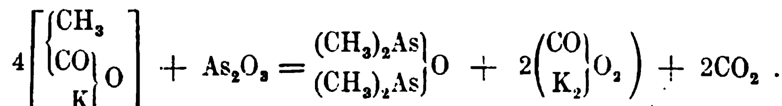
Соединеніе $(C_2H_5)_4PJ + PJ_3$, реагируя съ $3C_2H_6O$, при обыкновенной температурѣ, даетъ $(C_2H_5)_4PJ + 3C_2H_5J + PH_3O_3$, но при нагрѣваніи, происходитъ разложеніе образовавшейся соли фосфонія:

$$(C_2H_5)_4PJ + C_2H_6O = (C_2H_5)_3PO + C_2H_5J + C_2H_6.$$

Мышьяковыя соединенія образуются еще при сухой перегонкѣ уксуснокислаго калія съ ангидридомъ мышьяковистой кислоты (бѣлымъ мышьякомъ As_2O_3). Реакція эта даетъ начало окиси какодила (арсен-двумэтила) $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}O$ съ примѣсью какодила $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}$ [1]). Примѣсь эта дѣлаетъ продуктъ самовоспламеняе-

[1]) Этимъ способомъ получена была впервые Cadet'омъ въ 1760 г. смѣсь окиси какодила съ какодиломъ (алкарзинъ). Изслѣдованія Bunsen'а показали существованіе ряда производныхъ, происходящихъ изъ алкарзина и

мымъ. Образованіе окиси какодила можетъ быть объяснено уравненіемъ:



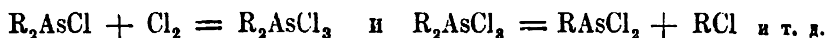
$$4\left[\left.\begin{matrix}CH_3\\CO\\K\end{matrix}\right\}O\right] + As_2O_3 = \left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}CO\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2CO_2\,.$$

Отъ металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы, содержащихъ то или другое количество алкогольныхъ радикаловъ въ составѣ, можно переходить, правильными превращеніями, къ соединеніямъ съ меньшимъ или бо́льшимъ количествомъ радикаловъ. Уменьшеніе достигается вообще тѣмъ, что производныя трехатомнаго типа могутъ соединяться съ галоидами, переходя въ соединенія пяти-атомнаго типа, а эти послѣднія, распадаясь при нагрѣваніи, отдаютъ пай радикала вмѣстѣ съ паемъ галоида, въ видѣ алкогольнаго галоидангидрида; напримѣръ:

$$R_4AsJ = R_3As + RJ,$$

$$R_3As + J_2 = R_3AsJ_2, \quad а \quad R_3AsJ_2 = R_2AsJ + RJ,$$

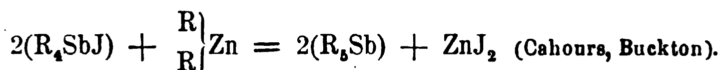
или напримѣръ:



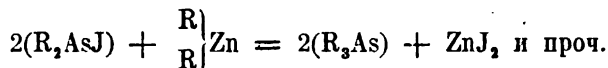
$$R_2AsCl + Cl_2 = R_2AsCl_3 \quad и \quad R_2AsCl_3 = RAsCl_2 + RCl \text{ и т. д.}$$

Такимъ образомъ, если нагрѣваніе происходитъ съ избыткомъ іода, то получается наконецъ AsJ_3.

Наоборотъ, дѣйствіе цинкорганическихъ соединеній на іодистыя производныя увеличиваетъ число алкогольныхъ радикаловъ въ частицѣ; напримѣръ:



$$2(R_4SbJ) + \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}Zn = 2(R_5Sb) + ZnJ_2 \text{ (Cahours, Buckton).}$$



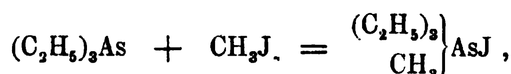
$$2(R_2AsJ) + \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}Zn = 2(R_3As) + ZnJ_2 \text{ и проч.}$$

Такія превращенія, очевидно, даютъ возможность полученія производныхъ смѣшанныхъ, заключающихъ различные алкогольные радикалы. — Другой способъ увеличенія числа алкогольныхъ радикаловъ въ частицѣ и, вмѣстѣ, полученія смѣшанныхъ произ-

---

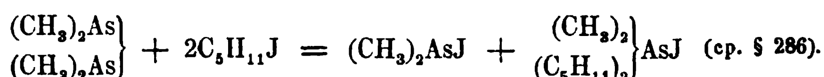
заключающихъ радикалъ какодилъ. Первая догадка о присутствіи въ какодилѣ мэтила принадлежитъ Kolbe. Это присутствіе доказано потомъ работами Frankland'a, Cahours'a и Riche'a. Результаты, полученные Baeyer'омъ, окончательно уяснили отношенія этихъ веществъ.

водныхъ — основывается на способности веществъ трехатомнаго типа соединяться съ алкогольными галоидангидридами; напримѣръ:



$$(C_2H_5)_3As + CH_3J = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}AsJ,$$

или



$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\ (CH_3)_2As\end{matrix}\right\} + 2C_5H_{11}J = (CH_3)_2AsJ + \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ (C_5H_{11})_2\end{matrix}\right\}AsJ$$ (ср. § 286).

Свойства и отношенія металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы. 293. Частицы, заключающія только алкогольные радикалы въ соединеніи съ фосфоромъ, мышьякомъ или сурьмою, вообще, представляютъ тяжелыя, маслообразныя, сильно и непріятно пахнущія жидкости. Тѣла формы R_5As, R_5Sb весьма мало извѣстны, и, кажется, не летучи безъ разложенія. а R_3P, R_3As, R_3Sb—всѣ способны перегоняться: тріэтилфосфинъ кипитъ при 127°,5, триметиларсинъ — при 120°, тріэтилстибинъ— около 158°. Всѣ послѣднія вещества характеризуются своимъ стремленіемъ къ соединенію съ кислородомъ, сѣрою и галоидами, съ которыми они даютъ: $(C_2H_5)_3PO$ — бѣлое, кристаллическое, легко растворимое тѣло, перегоняющееся около 240°,—$(C_2H_5)_3PS$— также кристаллическое вещество, плавящееся при 94°, — $(C_2H_5)_3SbO$ — аморфное, тягучее некристаллическое тѣло, — $(C_2H_5)_3SbCl_2$ — жидкость, — $(C_2H_5)_3AsO$—маслообразное тѣло, способное перегоняться,—$(C_2H_5)_3AsS$—легко растворимые кристаллы, разлагающіеся при нагрѣваніи и проч. и проч. — Упомянутая способность къ прямому соединенію съ кислородомъ доходитъ у стибиновъ до самовоспламеняемости, между тѣмъ какъ фосфины и арсины быстро окисляются на воздухѣ, не загораясь, но съ чистымъ кислородомъ могутъ производить вспышку. По своимъ превращеніямъ, всѣ упомянутыя производныя совершенно аналогичны съ металлическими: окиси, съ сѣроводородомъ, даютъ сѣрнистыя соединенія; съ кислородными кислотами—соли, съ галоидоводородными кислотами — галоидныя производныя; эти же послѣднія, дѣйствіемъ окиси серебра, могутъ быть снова превращаемы въ окиси и проч. Соединенія фосфиновъ съ галоидоводородными кислотами и съ алкогольными галоидангидридами — и соединенія арсиновъ и стибиновъ съ тѣми же галоидангидридами (ср. § 291) (соли фосфоніевъ, арсоніевъ и стибоніевъ), вообще, не летучи и кристалличны, а гидраты, получаемые изъ солей

R_4(P или As или Sb)J, дѣйствіемъ влажной окиси серебра, уподобляются ѣдкимъ щелочамъ, наравнѣ съ гидратами тетраммоніевъ. Іодистые, вполнѣ замѣщенные арсоніи, подобно такимъ же аммоніямъ, могутъ, съ избыткомъ іода, образовать (Cahours) кристаллическіе поли-іодиды формулы R_4AsJ_3 (ср. § 254).

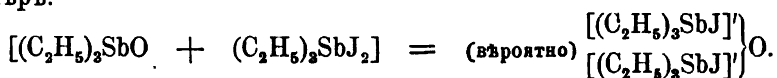
Сходство фосфиновъ и ихъ аналоговъ съ аминами выражается и во множествѣ другихъ случаевъ; они—и въ особенности фосфины — могутъ замѣнять амины почти во всѣхъ реакціяхъ. Въ самомъ дѣлѣ, не мало общихъ отношеній аминовъ — преимущественно многоатомныхъ — разъяснены были изслѣдованіями Hofmann'а при употребленіи тримэтил—и тріэтилфосфина, отличающихся энергіею своего дѣйствія. Такъ какъ переходы отъ моноаминовъ къ діаминамъ и т. п. могутъ быть постепенны (ср. § 256), то получаемы были и соединенія, заключающія азотъ и фосфоръ, или фосфоръ и мышьякъ вмѣстѣ. Сюда относятся производныя такъ называемыхъ фосфарсоніевъ, фосфаммоніевъ и т. п.

Еще бо́льшею соединяемостью, чѣмъ фосфины и проч., отличаются фосфодимэтилъ и какодилъ. Оба они быстро воспламеняются на воздухѣ. Какодилъ — жидкость, имѣющая сильный, характеристичный, чрезвычайно непріятный запахъ—кипитъ при 170°. Онъ выдѣляется въ чистомъ видѣ, дѣйствіемъ нѣкоторыхъ металловъ, изъ своихъ галоидныхъ соединеній или изъ сѣрнистаго соединенія (Bunsen). Жидкая, не загорающаяся на воздухѣ окись какодила можетъ быть приготовлена вліяніемъ ѣдкаго кали на хлористый какодилъ — тоже жидкость, кипящую около 100°, обладающую ѣдкимъ запахомъ и получаемую дѣйствіемъ соляной кислоты на алкарзинъ. Изъ алкарзина же, вліяніемъ сѣроводорода, можетъ быть приготовленъ сѣрнистый какодилъ — трудно летучее, жидкое соединеніе. Послѣднее тѣло, съ сѣрою, производитъ двусѣрнистый какодилъ $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}S_2$ (представляющій, быть можетъ, тіо-какодилокислый какодилъ $\left(\left.\begin{matrix}[(CH_3)_2As]'''S)'\\ [(CH_3)_2As]'\end{matrix}\right\}S\right)$ — кристаллическое вещество, плавящееся около 50°.—Извѣстенъ также ціанистый какодилъ—кристаллическое, летучее, чрезвычайно ядовитое тѣло.

Дѣйствіе окисляющихъ веществъ на алкарзинъ (всего лучше — окиси ртути подъ водою) ведетъ къ образованію кристаллической, не летучей и почти не ядовитой какодиловой кис-

лоты (алкаргена), $\left.\begin{matrix}[(CH_3)_2AsO]' \\ H\end{matrix}\right\}O$, изъ которой, присоединенiемъ соляной кислоты, можетъ происходить родъ монохлоргидрина $\left.\begin{matrix}[(CH_3)_2AsCl]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Хлористый какодилъ, соединяясь съ хлоромъ, производитъ треххлористый какодилъ—кристаллы, легко разлагающiеся при нагрѣванiи (см. пред. §) съ образованiемъ жидкаго двухлористаго арсенмэтила $(CH_3As)Cl_2$ (Baeyer), одареннаго чрезвычайно ѣдкимъ запахомъ. Изъ этаго послѣдняго тѣла, двойными разложенiями, получаются новыя производныя, напр., окись $(CH_3As)O$ и (дѣйствiемъ окиси серебра) кислота $\left.\begin{matrix}[(CH_3)As]^{IV}O \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ (арсенмономэтиловая кислота). Соединенiемъ хлористаго арсенмэтила съ хлоромъ образуется четыреххлористое производное $(CH_3As)Cl_4$, способное существовать только при низкой температурѣ.

Совершенно соотвѣтствующiй рядъ производныхъ получается для мышьяка съ этиломъ, а съ другой стороны, существуютъ и сурьмяныя производныя, отвѣчающiя какодильнымъ (Landolt). Стоитъ еще особенно замѣтить найденныя для сурьмы (Merck, Strecker), такъ называемыя окси-галоидныя соединенiя, получаемыя дѣйствiемъ окиси стибина на его галоидныя производныя; напримѣръ:



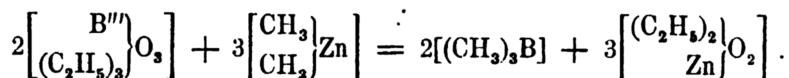
$$[(C_2H_5)_3SbO + (C_2H_5)_3SbJ_2] = \text{(вѣроятно)} \left.\begin{matrix}[(C_2H_5)_3SbJ]' \\ [(C_2H_5)_3SbJ]'\end{matrix}\right\}O.$$

Наконецъ, особаго рода соединенiя происходятъ изъ фосфиновъ, арсиновъ и стибиновъ при дѣйствiи на нихъ хлористой платины и хлористаго золота (Hofmann). Вещества эти представляютъ хлористые фосфонiи, арсонiи и стибонiи, въ которыхъ вмѣсто четвертаго пая алкогольнаго радикала, находятся золото или платина. Кромѣ того, изъ хлористаго какодила съ хлористой платиной можетъ образоваться соединенiе $2[(CH_3)_2AsCl] + PtCl_4$, превращающееся, при кипяченiи съ водою (Bunsen), въ хлористое соединенiе особаго радикала (какоплатила), представляющаго, повидимому, какодилъ, у котораго часть водорода въ мэтилѣ замѣщена платиной.

Металлорганическiя соединенiя висмута, бора, алюминiя. 294. Металлорганическiя соединенiя висмута уклоняются по своимъ

свойствамъ отъ соединеній мышьяка и сурьмы. Здѣсь извѣстенъ только тріэтилбисмутинъ $(C_2H_5)_3Bi$, получаемый дѣйствіемъ іодистаго этила на сплавъ висмута съ каліемъ (Löwig и Schweizer). Онъ не летучъ, при 150° разлагается со взрывомъ, но съ водою способенъ перегоняться безъ разложенія; на воздухѣ онъ воспламеняется самъ собою. — Висмутовыя соединенія пяти-атомнаго типа почти не извѣстны: тріэтилбисмутинъ, при дѣйствіи кислорода, не даетъ окиси, а разлагается; съ сѣроводородомъ и водою получается однако же изъ него тѣло, которое можно разсматривать за двойное соединеніе сѣрнистаго висмута съ $(C_2H_5)_3BiS$.— Если прибавлять тріэтилбисмутинъ къ раствору сулемы (но не наоборотъ), то происходятъ хлористый меркур-этилъ и двухлористый висмут-этилъ $(C_2H_5)BiCl_2$. Отъ этаго соединенія, дѣйствіемъ іодистаго калія, можно перейти къ соотвѣтствующему іодистому (желтому, кристаллическому) производному, а двойными разложеніями съ другими веществами — получить нѣкоторыя другія производныя, вообще отличающіяся непостоянствомъ.

Также уклоняются отъ всѣхъ предыдущихъ—металлорганическія соединенія бора—бортріэтилъ $(C_2H_5)_3B$ и бортриметилъ $(CH_3)_3B$ (Frankland). — Оба они получаются интереснымъ двойнымъ разложеніемъ борнокислаго этила съ цинкорганическими соединеніями; напримѣръ:



$$2\left[\begin{matrix}B''' \\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3\Big] + 3\left[\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\right\}Zn\Big] = 2[(CH_3)_3B] + 3\left[\begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ Zn\end{matrix}\right\}O_2\Big].$$

Бортриметилъ газообразенъ и переходитъ въ капельножидкое состояніе при + 10° только, подъ тремя атмосферами давленія, а бортріэтилъ представляетъ безцвѣтную, легко подвижную жидкость, кипящую около 96°. Оба они отличаются сильнымъ, ѣдкимъ запахомъ, зависящимъ, повидимому, отъ продуктовъ, образуемыхъ окисленіемъ; на воздухѣ загораются сами собою и горятъ яркимъ зеленымъ пламенемъ, выдѣляя огромное количество хлопчатой копоти (быть можетъ, размельченнаго бора). — Оба вещества имѣютъ способность легко соединяться съ частицей амміака и кислотами снова выдѣляются изъ этихъ соединеній. Амміакальное соединеніе бортріэтила жидко и не перегоняется безъ разложенія подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ, а соединеніе бортриметила можетъ быть получено въ видѣ легко возгоняющихся кристалловъ. Пары этаго послѣдняго соединенія обладаютъ не

нормальной плотностью: формулѣ $(CH_3)_3B,NH_3$ отвѣчаютъ не 2, а 4 объема. Водою борэтилъ и борметилъ почти не измѣняются. Съ крѣпкой хлороводородной кислотой получается изъ перваго производное $(C_2H_5)_2BCl$, при чемъ выдѣляется C_2H_6. При постепенномъ окисленіи бортріэтила, происходитъ тѣло $\left.\begin{matrix}[(C_2H_5)B]''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ — жидкость, способная перегоняться и легко разлагающаяся водою съ образованіемъ алкоголя и кристаллическаго, летучаго, гидратнаго производнаго — $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)B\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Безъ сомнѣнія, возможно также существованіе продукта окисленія $\left.\begin{matrix}[(C_2H_5)_2B]'\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ и соотвѣтствующаго ему гидрата $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2B\\H\end{matrix}\right\}O$, но ни тотъ, ни другой до сихъ поръ еще не получены.

Къ металлорганическимъ соединеніямъ элементовъ трехатомныхъ, повидимому, должны быть причислены алюминій-этилъ $(C_2H_5)_3Al$ и алюминій-мэтилъ $(CH_3)_3Al$. По крайней мѣрѣ, по удѣльному вѣсу пара, найдены для нихъ приведенныя здѣсь частичныя формулы (Buckton и Odling) [1]. Соединенія эти образуются и при дѣйствіи іодангидридовъ на глиній, но въ чистомъ видѣ получаются нагрѣваніемъ размельченнаго глинія съ меркурорганическими соединеніями. Алюминій-этилъ и алюминій-мэтилъ оба представляютъ жидкости, способныя самовозгораться на воздухѣ и сгорать съ выдѣленіемъ глинозема въ видѣ густаго дыма. Первый изъ нихъ кипитъ при 194°, второй — при 130°, и величина разности ихъ точекъ кипѣнія ($64 = 3 \times 21^1/_3$) (ср. § 89) тоже, повидимому, говоритъ въ пользу формулы R'_3Al.

Бериллій (глицій) даетъ, какъ кажется, металлорганическія соединенія, соотвѣтствующія аллюминіевымъ.

---

[1]) Пайная теплоемкость (ср. § 90) глинія также заставляетъ считать его пай трехатомнымъ ($Al'''=27,5$), но по опредѣленію плотности пара найдена (Saint-Claire-Deville), для хлористаго глинія, частичная величина $Al_2Cl_6(Al_2^{VI}=55)$.

ТРЕТЬЯ ГРУППА.

Металлорганическія соединенія четырехатомныхъ элементовъ.

Металлорганическія соединенія олова и свинца. 295. Болѣе другихъ изучены металлорганическія соединенія олова, заключающія этилъ и мэтилъ. Для нихъ вообще повторяются тѣ же отношенія, какія описаны выше у металлорганическихъ соединеній мышьяка и его аналоговъ. Здѣсь, какъ и тамъ, извѣстны: непредѣльныя соединенія станндіэтилъ и станндимэтилъ R'_2Sn и предѣльныя — станнтетрэтилъ и станнтетрамэтилъ R'_4Sn. Первыя относятся ко вторымъ, какъ R'_3As къ R'_5As. Кромѣ того, существуютъ, въ видѣ отдѣльныхъ удвоенныхъ частицъ, станнтріэтилъ и станнтримэтилъ $\left.\begin{matrix}R'_3Sn\\R'_3Sn\end{matrix}\right\}$, которые, по отношенію къ станнтетрэтилу и станнтетрамэтилу, будутъ то же, что какодилъ по отношенію къ тримэтиларсину. Этимъ отношеніямъ совершенно отвѣчаютъ и превращенія описываемыхъ веществъ, и образованіе ихъ различныхъ производныхъ. Предѣльныя производныя олова могутъ, двойными разложеніями — съ галоидами или галоидоводородными кислотами — терять радикалъ, или въ видѣ алкогольнаго галоидангидрида, или въ видѣ предѣльнаго углеводорода, и принимать вмѣсто него галоидъ. Непредѣльныя станнорганическія вещества также способны къ такому обмѣну радикаловъ, но въ то же время они легко входятъ и въ прямое соединеніе. До сихъ поръ, однако же, не получено съ достовѣрностью ни остатка $(R'Sn)'$ или $'''$ въ отдѣльномъ видѣ (съ удвоенной формулой), ни его производныхъ, которыя, какъ, напр., $R'SnJ$, $R'SnJ_3$, казалось бы, должны существовать. — Реакціи, обратныя потерѣ радикала изъ частицы, здѣсь тоже происходятъ, при дѣйствіи цинкорганическихъ соединеній на іодистыя производныя, и при помощи ихъ именно получены предѣльныя соединенія простыя и смѣшанныя:

$(C_2H_5)_3SnJ$ съ цинкмэтиломъ даетъ $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Sn$ (кипитъ при 163°),

$(CH_3)_3SnJ$ » цинкэтиломъ » $\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sn$ (» около 127°),

$(C_2H_5)_2SnJ_2$ съ цинк-мэтиломъ или $(CH_3)_2SnJ_2$ съ цинк-этиломъ даютъ $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}Sn$ [1]), не перегоняющійся безъ разложенія.

Способъ образованія іодистыхъ станноргапическихъ производныхъ, а также непредѣльныхъ соединеній R'_2Sn и $(R'_3Sn)_2$ основывается на дѣйствіи алкогольныхъ іодангидридовъ на олово или, лучше, на сплавъ его съ натріемъ (Löwig, Frankland, Cahours и Riche, Buckton). При употребленіи сплава, реакція происходитъ уже безъ нагрѣванія, и чѣмъ больше въ сплавѣ натрія, тѣмъ бѣднѣе іодомъ образующіяся вещества: іодистый этилъ съ чистымъ оловомъ даетъ почти исключительно $(C_2H_5)_2SnJ_2$; то же получаютъ и при маломъ количествѣ натрія, при увеличеніи же количества натрія происходитъ еще $(C_2H_5)_3SnJ$, и при томъ тѣмъ въ бо́льшемъ количествѣ, чѣмъ больше взято натрія; наконецъ, со сплавомъ, заключающимъ 1 ч. натрія на 4 ч. олова, происходятъ преимущественно R_2Sn и $(R_3Sn)_2$. — Дѣйствіемъ цинкорганическихъ соединеній на хлористое олово также могутъ быть получены металлорганическія соединенія этого металла.

Станноргапическія вещества, заключающія только алкогольные радикалы и олово въ своемъ составѣ, представляютъ вообще жидкія маслообразныя тѣла: станнтетрэтилъ, почти не имѣющій запаха, кипитъ при 180°, станнтріэтилъ—около 140°, станндіэтилъ распадается при нагрѣваніи на олово и станнтетрэтилъ. Мэтильныя соединенія, соотвѣтствующія двумъ первымъ, обладаютъ болѣе низкой точкой кипѣнія.—Всѣ эти соединенія не разлагаются водою и не воспламеняются на воздухѣ, но зажженныя сгораютъ, выдѣляя окись олова, въ видѣ густаго бѣлаго дыма. Вещества формулъ R_2Sn и $\left.\begin{matrix}R_3Sn\\R_3Sn\end{matrix}\right\}$ вступаютъ, однако же, легко въ соединеніе съ кислородомъ и галоидами. Галоидныя производныя формулы R_3Sn(Cl или Br или J) представляютъ летучія маслообразныя жидкости, одаренныя сильнымъ ѣдкимъ запахомъ; они способны входить въ соединеніе съ аммiакомъ и аминами, образуя кристаллическія соединенія нашатырнаго типа, напр., $\left.\begin{matrix}(R_3Sn)'\\H_3\end{matrix}\right\}NJ$.

[1]) Станндимэтил-діэтилъ, приготовленъ ли онъ тѣмъ или другимъ изъ приведенныхъ способовъ, всегда является однимъ и тѣмъ же веществомъ (Моргуновъ). Это обстоятельство говоритъ противъ принятія различія единицъ сродства оловяннаго пая.

Галоидныя производныя формулы $R_2Sn(Cl$ или Br или $J)_2$ тверды, кристаллизуются, легко плавятся и тоже способны перегоняться безъ разложенія. Замѣчательно, что изъ нихъ, совершенно аналогично выдѣленію металловъ другъ другомъ, можно осаждать, дѣйствіемъ цинка (Frankland), маслообразный радикалъ R_2Sn. Щелочами могутъ быть выдѣлены изъ галоидныхъ соединеній гидраты или окиси: при дѣйствіи калійнаго щелока на $(C_2H_5)_3SnJ$ происходитъ кристаллическій плавкій гидратъ, вѣроятно — $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\H\end{matrix}\right\}O$, который, при продолжительномъ нагрѣваніи, отдаетъ воду, производя маслообразную окись $[(C_2H_5)_3Sn]_2O$, съ водою, опять легко превращающуюся въ гидратъ. Окись станндіэтила $(C_2H_5)_2SnO$ (которая выдѣляется дѣйствіемъ амміака на соотвѣтствующее іодистое соединеніе) представляетъ бѣлое порошковатое вещество. Двойнымъ разложеніемъ съ кислотами, изъ окисей легко получаются соли, вообще способныя кристаллизоваться, а съ сѣроводородомъ можно получить сѣрнистыя соединенія. Соли могутъ также получаться иногда двойными разложеніями галоидныхъ соединеній: дѣйствуя, напр., іодистымъ станнтріэтиломъ на ціанокислое серебро, получаютъ ціанокислый станнтріэтилъ, который, съ амміакомъ и аминами, способенъ производить особыя мочевины, содержащія металлорганическій радикалъ:

$$\left.\begin{matrix}CN\\ [(C_2H_5)_3Sn]'\end{matrix}\right\}O + H_3N = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_3Sn\\H_3\end{matrix}\right\}N_2 .$$

Амильныя соединенія олова тоже приготовлены, но изслѣдованы мало (Grimm). Если вѣрны наблюденія, то здѣсь получены и соединенія радикала $(C_5H_{11}Sn)'$ или $'''$.

Для свинца ($Pb^{IV} = 207$) приготовлены только этильное, мэтильное и амильное соединенія формулы R_4Pb, и этильное соединеніе формулы $\left.\begin{matrix}R_3Pb\\R_3Pb\end{matrix}\right\}$, а также — производныя этаго послѣдняго, напр., R_3PbJ и проч. Вообще, здѣсь повторяются тѣ же отношенія, какъ и у соединеній олова. Плумбтріэтилъ получается (Löwig) дѣйствіемъ іодистаго этила на сплавъ свинца съ натріемъ, и представляетъ жидкое вещество, не перегоняющееся безъ разложенія. Предѣльныя соединенія R_4Pb могутъ образоваться при

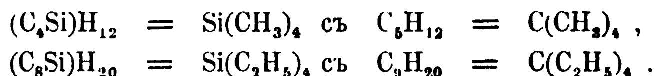
той же реакціи, если количество натрія въ сплавѣ значительно: но всего легче они происходятъ дѣйствіемъ цинкорганическихъ соединеній на хлористый свинецъ (Buckton). Реакція эта имѣетъ ту интересную особенность, что сопровождается выдѣленіемъ металлическаго свинца:

$$2PbCl_2 + 2(R_2Zn) = R_4Pb + 2ZnCl_2 + Pb.$$

Предѣльныя тѣла R_4Pb представляютъ тяжелыя безцвѣтныя жидкости, одаренныя особымъ слабымъ запахомъ, не измѣняемыя водою и воздухомъ, но при зажиганіи легко сгорающія характеристичнымъ оранжевымъ пламенемъ съ голубой окраиной, и выдѣляющія при этомъ окись свинца. Плумбтетрэтилъ кипитъ около 200° (Buckton), но при этомъ отчасти разлагается; плумбтетрамэтилъ перегоняется безъ разложенія при 110°; удѣльный вѣсъ его пара отвѣчаетъ частичной формулѣ $(CH_3)_4Pb$ (Бутлеровъ). Пары этихъ веществъ, при быстромъ и сильномъ нагрѣваніи, могутъ разлагаться со взрывомъ, выдѣляя металлическій свинецъ. Галоидныя и соляныя соединенія радикаловъ $(R_3Pb)'$, а также и гидратныя ихъ соединенія $\left.\begin{matrix}R_3Pb\\H\end{matrix}\right\}O$, одаренныя щелочными свойствами, получаются тѣми же реакціями, какъ и соотвѣтствующія соединенія олова. Всѣ эти производныя вообще кристалличны.

Четырехатомному типу отвѣчаютъ также, по наблюденіямъ Riche'a, металлорганическія производныя вольфрама.

Металлорганическія соединенія кремнія. 296. Металлорганическія соединенія кремнія представляютъ значительный интересъ по своимъ особенностямъ (ср. § 287), но изслѣдованы еще очень мало (Friedel и Krafts). Здѣсь извѣстны только силицій-тетрэтилъ $(C_2H_5)_4Si$ и силицій-тетрамэтилъ $(CH_3)_4Si$. Принимая во вниманіе аналогію пая кремнія съ паемъ углерода, вещества эти можно естественно сопоставить съ извѣстными видоизмѣненіями предѣльныхъ углеводородовъ, а именно:



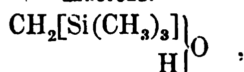
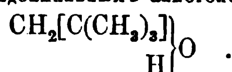
$$(C_4Si)H_{12} = Si(CH_3)_4 \text{ съ } C_5H_{12} = C(CH_3)_4\ ,$$
$$(C_8Si)H_{20} = Si(C_2H_5)_4 \text{ съ } C_9H_{20} = C(C_2H_5)_4\ .$$

Оба тѣла получаются двойнымъ разложеніемъ цинкорганическихъ соединеній съ хлористымъ кремніемъ — разложеніемъ, происходящимъ довольно трудно: для реакціи съ цинкэтиломъ нужно

нагрѣвать до 160°, а для реакціи съ цинкмэтиломъ до 206°. Силицій-тетрэтилъ и силицій-тетрамэтилъ представляютъ безцвѣтныя жидкости, менѣе плотныя, чѣмъ вода и, подобно предѣльнымъ углеводородамъ, весьма постоянны; они не измѣняются ни водою, ни, даже, бо́льшею частью сильныхъ химическихъ дѣятелей: ѣдкое кали на нихъ не дѣйствуетъ, дымящаяся азотная кислота дѣйствуетъ трудно и только при сильномъ и продолжительномъ нагрѣваніи. Силицій-мэтилъ кипитъ около 30°, а силиційэтилъ около 150°. Зажженные, оба они способны горѣть свѣтящимъ пламенемъ, отдѣляя кремнеземъ въ видѣ бѣлаго дыма.

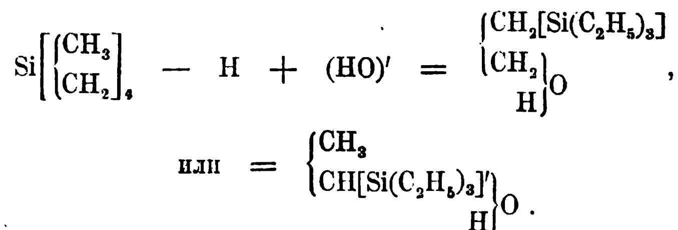
При самомъ приготовленіи силицій-этила и, также, при нѣкоторыхъ другихъ условіяхъ, можетъ быть получена жидкая окись $[(C_2H_5)_3Si]_2O$. — Особенный интересъ представляетъ превращеніе силицій-этила дѣйствіемъ хлора. Вмѣсто того, чтобы элиминировать этилъ въ видѣ хлористаго этила, какъ это бываетъ съ другими металлорганическими веществами, галоидъ этотъ замѣщаетъ въ силицій-этилѣ водородъ, т. е. дѣйствуетъ на него совершенно также, какъ на углеводороды. Одноохлоренный продуктъ $C_8SiH_{19}Cl$, при нагрѣваніи съ уксуснокислымъ каліемъ и алкоголемъ, можетъ давать сложный уксусный эфиръ $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\(C_8SiH_{19})'\end{matrix}\right\}O$ — жидкость, кипящую около 210°. Дѣйствіемъ ѣдкаго кали, этотъ эфиръ превращается въ силико-нонильный алкоголь $\left.\begin{matrix}C_8SiH_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$ — аналогъ опредѣленнаго видоизмѣненія нониловаго алкоголя (Friedel и Crafts). Безъ сомнѣнія, подобнымъ же образомъ, будетъ содержаться и силицій-мэтилъ.

Ясно, что алкоголь, долженствующій получиться изъ силицій-мэтила (силико-амильный), будетъ аналогомъ того первичнаго псейдоамильнаго алкоголя, радикалъ котораго представляетъ трехмэтилированный этилъ или, что все равно, мэтилъ, гдѣ пай водорода замѣщенъ радикаломъ триметил-карбинола (см. § 129 формула 4-я и ср. § 132):

Силико-амильный алкоголь.	Одинъ изъ первичныхъ псейдоамильныхъ алкоголей.
	

Что касается силико-нонильнаго алкоголя, то для замѣщенія, дающаго ему начало, мыслимы два случая: въ одномъ пред-

положеніи, силико-нонильный алкоголь долженъ быть первичнымъ, въ другомъ — вторичнымъ алкоголемъ:



$$Si\left[\begin{Bmatrix}CH_3\\CH_2\end{Bmatrix}\right]_4 - H + (HO)' = \begin{Bmatrix}CH_2[Si(C_2H_5)_3]\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{Bmatrix},$$

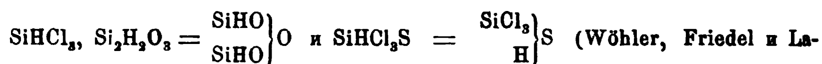
$$\text{или} = \begin{Bmatrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CH[Si(C_2H_5)_3]'\\H\end{matrix}\right\}O\end{Bmatrix}.$$

Изученіе продуктовъ окисленія силико-нонильнаго алкоголя, вѣроятно, поможетъ разрѣшить этотъ вопросъ.

Какъ ни мало извѣстно фактовъ, относящихся къ металлорганическимъ соединеніямъ кремнія, но они съ достаточной ясностью показываютъ возможность образованія безчисленнаго множества тѣлъ, аналогичныхъ съ извѣстными органическими веществами,— тѣлъ, въ которыхъ бо́льшее или меньшее количество паевъ угля будетъ замѣнено паями кремнія [1]).

---

[1]) Аналогія между углеродомъ и кремніемъ проявляется также и при сопоставленіи извѣстныхъ кремневыхъ соединеній, не содержащихъ углерода (а потому лежащихъ внѣ области органической химіи). Со времени открытія только что описанныхъ металлорганическихъ производныхъ кремнія, стало извѣстнымъ, что водородистому кремнію отвѣчаетъ частичная формула SiH_4 (Friedel и Ladenburg); приготовлены были также и другія вещества, соотвѣтствующія опредѣленнымъ углеродистымъ соединеніямъ; сюда принадлежатъ



$SiHCl_3$, $Si_2H_2O_3 = \left.\begin{matrix}SiHO\\SiHO\end{matrix}\right\}O$ и $SiHCl_3S = \left.\begin{matrix}SiCl_3\\H\end{matrix}\right\}S$ (Wöhler, Friedel и Ladenburg). Изъ нихъ первое соотвѣтствуетъ хлороформу, второе—не извѣстному муравейному ангидриду и третье—также еще не извѣстному трехохлоренному мэтильному меркаптану. Кромѣ того, полученъ и эѳиръ $\left.\begin{matrix}SiH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$ — аналогичный ортомуравейному эѳиру $\left.\begin{matrix}CH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$. Если бы оказалось возможнымъ (что пока остается еще не рѣшеннымъ) производить и такія частицы, въ которыхъ паи кремнія соединены другъ съ другомъ, то можно было бы ожидать, что бо́льшей части органическихъ тѣлъ соотвѣтствуютъ кремніевыя соединенія.

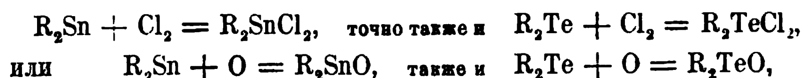
ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА.

Металлорганическія соединенія теллура, селена и сѣры.

Общая характеристика органическихъ соединеній сѣры, селена и теллура. 297. Сѣра и селенъ, по характеру тѣхъ соединеній своихъ, гдѣ они дѣйствуютъ двумя единицами сродства,—и по способности связывать въ этихъ соединеніяхъ не только два углеводородныхъ радикала, но также пай водорода и алкогольный радикалъ (въ сульфгидратахъ и соотвѣтствующихъ имъ селенгидратахъ) — приближаются, до нѣкоторой степени, къ кислороду. По сходству своему съ селеномъ, въ одну группу съ нимъ и сѣрою становится и теллуръ, хотя для него не извѣстно еще производныхъ, отвѣчающихъ сульфгидратамъ. Здѣсь повторяются тѣ же отношенія, какъ, напр., при азотѣ и мышьякѣ, аналогію которыхъ нельзя не признавать, хотя и не извѣстно арсиновъ, содержащихъ водородъ, непосредственно связанный съ мышьякомъ. Но сверхъ соединеній двуатомнаго типа, для теллура, селена и сѣры, существуютъ ряды производныхъ, гдѣ элементы эти являются четырехатомными. Въ этихъ производныхъ, группы, состоящія изъ углеводородныхъ радикаловъ и одного изъ элементовъ, о которыхъ идетъ рѣчь, могутъ играть ту же металлоподобную роль, какая принадлежитъ металлорганическимъ группамъ другихъ элементовъ. Это въ особенности относится къ соединеніямъ, которыя содержатъ радикалы $(R'_3S^{IV})'$, $(R'_3Se^{IV})'$, $(R'_3Te^{IV})'$, вполнѣ аналогичные радикаламъ $(R'_3Sn)'$ и $(R'_3Pb)'$. Но въ то же время четырехатомность сѣры, селена и теллура придаетъ особый характеръ ихъ соединеніямъ съ формулой R'_2Te, R'_2Se и R'_2S. Вещества эти, будучи частицами самостоятельно существующими (какъ, напр., сѣрнистый этилъ и его аналоги), вмѣстѣ съ тѣмъ являются, подобно $(R'As)$, радикалами двуатомными или четырехатомными: они могутъ соединяться то съ двумя паями галоидовъ, то съ паемъ кислорода, а образующіеся окислы оказываются способными, подобно амміаку и его аналогамъ, къ прямому соединенію съ кислотами.

Всѣ эти отношенія придаютъ металлорганическимъ производнымъ сѣры, селена и теллура извѣстную своеобразность. Эти со-

единенія могутъ быть сравниваемы, съ одной стороны, съ производными олова и свинца, съ другой — съ фосфинами, арсинами и проч. Въ самомъ дѣлѣ:



$R_2Sn + Cl_2 = R_2SnCl_2$, точно также и $R_2Te + Cl_2 = R_2TeCl_2$,
или $R_2Sn + O = R_2SnO$, также и $R_2Te + O = R_2TeO$,

но R_2SnO съ азотной кислотой подвергается двойному разложенію, производя соль $(R_2Sn)''N_2O_6$, а R_2TeO соединяется съ нею прямо, также какъ соединился бы аминъ или фосфинъ, и образуетъ соль $\left[\begin{matrix}R_2\\H\end{matrix}\right\}Te^{vi}O\Big]'NO_3$, въ которой группа, замѣщающая водородъ азотной кислоты, играетъ такую же роль, какъ аммоній или фосфоній.

Металлоподобное содержаніе такихъ группъ, заключающихъ два одноатомныхъ алкогольныхъ радикала въ составѣ, и окисловъ этихъ группъ, всего яснѣе выражается у соединеній теллуристыхъ, и производныя этаго рода извѣстны наиболѣе для теллура. Наоборотъ, производныя группъ, содержащихъ три одноатомныхъ алкогольныхъ радикала, извѣстны достаточно лишь для одной сѣры, хотя они существуютъ также для селена и для теллура.—Необходимо замѣтить здѣсь, что существуютъ такіе аналоги группъ $(R_3S)'$, которые, на ряду съ сѣрою, заключаютъ и многоатомные алкогольные радикалы въ составѣ, — явленіе, соотвѣтствующаго которому еще не открыто въ металлорганическихъ производныхъ другихъ элементовъ.

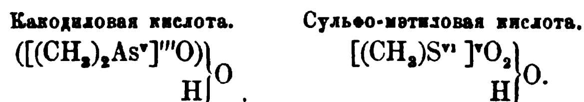
Далѣе, для сѣры особенно характеристично существованіе многочисленныхъ производныхъ, гдѣ пай ея, дѣйствующій шестью единицами сродства и связанный съ двумя паями кислорода, соединенъ еще непосредственно съ углеродомъ одной или двухъ органическихъ группъ, которыя могутъ имѣть самый разнообразный составъ [1]). Вещества этаго разряда называются вообще

---

[1]) Конечно, можно допустить, что здѣсь, а также и въ сѣрной кислотѣ, пай сѣры является четырехатомнымъ, и что два пая кислорода связаны между собою; строеніе двуатомной группы SO_2 въ такомъ случаѣ было бы $[S^{iv}(O_2)'']''$. Это допущеніе кажется въ настоящее время, однако, мало вѣроятнымъ, если принять во вниманіе большую прочность группы SO_2 и значительную склонность группы SO къ окисленію; между тѣмъ перекиси, въ которыхъ присутствіе двухъ между собою соединенныхъ паевъ кислорода общепринято, отличаются непрочностью и склонностью выдѣлять кислородъ. Съ другой стороны, такія соединенія, какъ азотнокислая соль окиси сѣрни-

сульфопроизводными [1]); когда же окисленный пай сѣры этихъ соединеній непосредственно соединенъ съ водянымъ остаткомъ, то этотъ послѣдній придаетъ частицѣ рѣзко кислый характеръ, и происходящія тѣла получаютъ имя **сульфокислотъ**. Нѣкоторымъ изъ числа сульфокислотъ отвѣчаютъ кислоты, содержащія менѣе окисленную сѣру — $(SO)''$, вмѣсто $(SO_2)''$. Пай сѣры является въ такихъ кислотахъ дѣйствующимъ 4-мя единицами сродства, и кислоты эти становятся къ сѣрнистому ангидриду $S^{IV}O_2$ въ то же отношеніе какъ сульфокислоты — къ ангидриду сѣрному $S^{VI}O_3$.

Между металлорганическими производными другихъ элементовъ, открыто еще весьма мало веществъ кислыхъ, однако же, напр., какодиловая кислота можетъ разсматриваться, какъ тѣло, до извѣстной степени, аналогичное сульфокислотамъ:



$$\text{Какодиловая кислота: } \left.\begin{matrix}([(CH_3)_2As^{V}]'''O)\\ H\end{matrix}\right\}O \qquad \text{Сульфо-мэтиловая кислота: } \left.\begin{matrix}[(CH_3)S^{VI}]^{V}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Но еще ближе могутъ быть сопоставлены сульфосоединенія со всѣми тѣми органическими тѣлами, которыя заключаютъ окисленный уголь $(CO)''$. Въ самомъ дѣлѣ, роль группы $(SO_2)''$ вполнѣ соотвѣтствуетъ роли окисленнаго угля и, притомъ, сульфосоединенія почти столько же разнообразны, какъ и соединенія съ группой CO въ составѣ. Разнообразіе это, какъ въ сульфосоединеніяхъ, такъ и въ частицахъ съ окисленнымъ углемъ, зависитъ отъ разнообразія тѣхъ органическихъ группъ, съ которыми связаны окисленные паи угля или сѣры. Такое разнообразіе представляется нынѣ характеристичнымъ для органическихъ сѣрнистыхъ соединеній и отличающимъ ихъ отъ металлорганическихъ производныхъ другихъ элементовъ. — Въ составѣ этихъ послѣднихъ (за исключеніемъ кремнесодержащаго алкоголя) встрѣчаются не измѣненные радикалы одноатомныхъ алкоголей, между тѣмъ какъ органическія группы, соединенныя съ сѣрой въ сульфосоединеніяхъ, могутъ обладать атомностью больше единицы, — мо-

---

стаго мэтила $(CH_3)_3SONHO_3$ или азотнокислая соль окиси теллурэтила только въ томъ случаѣ и могутъ считаться настоящими частицами, если разсматривать въ нихъ паи сѣры и теллура дѣйствующими шестью единицами сродства.

[1]) Для селена тоже существуютъ подобныя производныя, но они извѣстны весьма мало.

гутъ содержать и кислородъ, и галоиды, и водяные или амміакальные остатки,—могутъ, наконецъ, быть нецѣльными и проч.— Не невѣроятно, однако, что впослѣдствіи подобныя явленія будутъ открыты для производныхъ кремнистыхъ, и—быть можетъ даже—для металлорганическихъ производныхъ нѣкоторыхъ другихъ элементовъ. Въ настоящее время, если эти производныя и могутъ быть до нѣкоторой степени сравниваемы, напр., съ углеводородами, то все же случаи аналогіи тутъ далеко не такъ многочисленны, близки и очевидны, какъ между сульфосоединеніями и органическими веществами, заключающими окисленный уголь. Для поясненія сказаннаго, достаточно слѣдующихъ примѣровъ:

$(CH_3)_4Sn$ и $(CH_3)_4Pb$ соотвѣтствуютъ видоизмѣненію углеводорода C_5H_{12}, имѣющему строеніе $C(CH_3)_4$;

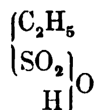
$[(CH_3)_3Sn]_2$ соотвѣтствуетъ видоизмѣненію углеводорода C_8H_{18}, имѣющему строеніе $\begin{cases} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{cases}$;

$(CH_3)_2Sn$ соотвѣтствуетъ видоизмѣненію пропилена C_3H_6, имѣющему строеніе $C''(CH_3)_2$;

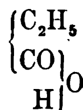
$(CH_3)_2SnO$ соотвѣтствуетъ видоизмѣненію окиси пропилена C_3H_6O, имѣющему строеніе $[C(CH_3)_2]O$.

Этими соединеніями и ихъ ближайшими производными, однако, ограничивается почти все то, что можно привести. Случаи такого параллелизма, какъ видно, совсѣмъ не многочисленны, а между тѣмъ, для обнаруженія соотвѣтственности сульфосоединеній съ соединеніями углеродистыми, содержащими кислородъ, могутъ быть указаны слѣдующіе случаи, весьма разнообразные, но еще далеко не исчерпывающіе предмета:

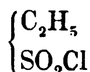
Сульфо-этиловая кислота.



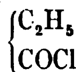
Пропіоновая кислота.



Хлорангидридъ сульфоэтиловой кислоты.

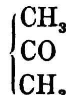


Хлористый пропіонилъ.

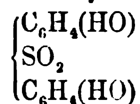


Мэтилъ-сульфонъ.

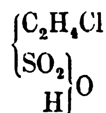
Ацетонъ.



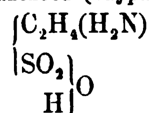
Оксифенилсульфонъ.



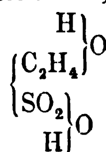
Сульфо-однохлоро-этиловая кислота.



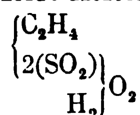
Сульфо-амидо этиловая кислота (тауринъ).



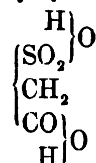
Окси-сульфо-этиловая (изэтіоновая) кислота.



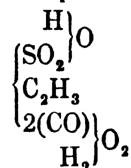
Дисульфо-этиленовая кислота.



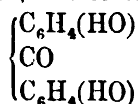
Сульфоуксусная кислота.



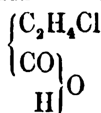
Сульфоянтарная кислота.



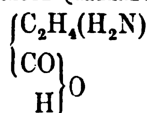
Оксифенилкетонъ (еще не открытый ангидридо-гидратъ, отвѣчающій бензофенону).



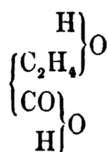
Однохлоропропіоновая кислота.



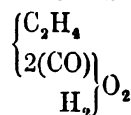
Амидопропіоновая кислота (аланинъ).



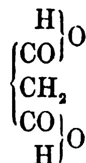
Окси-пропіоновая (молочная кислота).



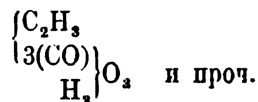
Янтарная кислота.



Малоновая кислота.

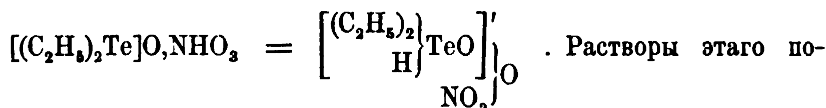


Низшій гомологъ карбаллиловой кислоты.

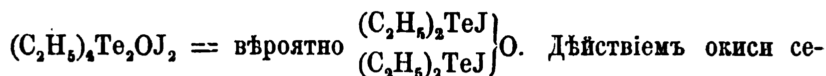


Окиси теллуристыхъ, селенистыхъ и сѣрнистыхъ эфировъ. Сульфины. 298. Селенистый и теллуристый этилъ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Se$ и $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Te$ и ихъ аналоги получаются всего лучше, какъ и сѣрнистыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ, перегонкою смѣси селенистаго и теллуристаго калія съ этилосѣрнокислой солью. Подобно сѣрнистымъ своимъ аналогамъ, они представляютъ летучія жидкости, способныя горѣть и одаренныя чрезвычайно сильнымъ и непріятнымъ запахомъ.—Производныя, гдѣ вещества эти играютъ роль дву—или четырехатомнаго металлоподобнаго радикала, изслѣдованы преимущественно для теллуристыхъ соединеній этила (Wöhler, Dean, Heeren, Mallet). Содержаніе селенистыхъ соединеній, на сколько оно извѣстно, отвѣчаетъ содержанію соединеній теллуристыхъ.

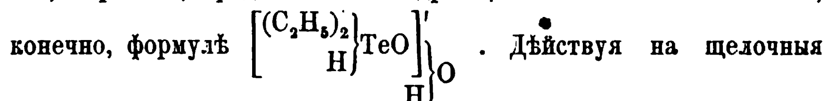
При нагрѣваніи теллуристаго этила или мэтила съ азотной кислотой, получается кристаллическая азотнокислая соль,—напр.,



$[(C_2H_5)_2Te]O,NHO_3 = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}TeO\right]'\\NO_2\end{matrix}\right\}O$. Растворы этаго последняго вещества и его аналоговъ способны подвергаться двойному разложенію съ галоидоводородными кислотами; результатомъ такого превращенія являются галоидныя соединенія, частью—жидкія, частью—кристаллическія; напр., $(C_2H_5)_2TeCl_2$. Подъ вліяніемъ амміака, а иногда и другихъ щелочей, галоидныя соединенія переходятъ въ производныя окси-галоидныя, напримѣръ,



$(C_2H_5)_4Te_2OJ_2$ = вѣроятно $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2TeJ\\(C_2H_5)_2TeJ\end{matrix}\right\}O$. Дѣйствіемъ окиси серебра съ водою, получаются изъ галоидныхъ соединеній растворы, заключающіе окиси, способныя кристаллизоваться, легко растворимыя и одаренныя сильно щелочными ѣдкими свойствами. Вещества эти, вѣроятно, представляютъ гидраты, и составъ ихъ отвѣчаетъ,



конечно, формулѣ $\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}TeO\right]'\\H\end{matrix}\right\}O$. Дѣйствуя на щелочныя окиси кислотами—даже слабыми, напр., углекислотой, или подвергая двойному разложенію окси-галоидныя соединенія съ солями различныхъ кислотъ, получаютъ различныя соли, бо̀льшею частью способныя кристаллизоваться. По составу, соли эти отвѣ-

чаютъ азотнокислой: группа $\left[\begin{matrix}R_2\\H\end{matrix}\right\}TeO\Big]$ играетъ въ нихъ роль одноатомнаго металла.

Соотвѣтствующія производныя возможны и для сѣры, но соли, здѣсь образующіяся, мало постоянны. Если сѣрнистый мэтилъ подвергается осторожному окисленію азотной кислотой, то получается азотнокислая соль (Зайцевъ 2-й), по составу совершенно соотвѣтствующая формулѣ, приведенной выше для соединенія теллуристаго (Зайцевъ 2-й, ср. § 213). Обработка азотнокислаго соединенія щелочами ѣдкими или углекислыми выдѣляетъ изъ него окись $(CH_3)_2SO$. Кромѣ окиси сѣрнистаго мэтила, приготовлены (Зайцевъ 2-й), дѣйствіемъ азотной кислоты на соотвѣтствующіе тіо-эфиры, еще слѣдующія тіо-окиси, какъ кажется, неспособныя соединяться съ кислотами: этильная, амильная, бутильная, амило-этильная. Всѣ эти вещества не летучи и представляютъ или легкоплавкіе кристаллы, или маслообразныя жидкости, кристаллизующіяся при низкой температурѣ. — Также извѣстна тіобензильная окись $(C_7H_7)_2SO$ — кристаллическое тѣло, получаемое дѣйствіемъ азотной кислоты на бензильный тіо-эфиръ (Märker). — При сильномъ дѣйствіи азотной кислоты, изъ двухъ наиболѣе простыхъ окисей—мэтильной и этильной—получаются кетоноподобныя частицы: двумэтилсульфонъ $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_2$ (Зайцевъ 2-й) и двуэтилсульфонъ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$ (v. Oefele), представляющія кристаллическія, чрезвычайно прочныя тѣла. Предѣльные тіо-эфиры болѣе сложные, повидимому, не даютъ сульфоновъ, да и между мэтильнымъ и этильнымъ тіо-эфирами существуетъ въ этомъ отношеніи замѣчательное различіе: изъ сѣрнистаго мэтила легко получить окись, сульфонъ же образуется изъ него только при продолжительномъ нагрѣваніи съ дымящейся азотной кислотой въ запаянныхъ трубкахъ при 100°; съ сѣрнистымъ этиломъ, напротивъ, сульфонъ образуется такъ легко, что окись получается только при весьма осторожномъ окисленіи слабой азотной кислотой. — Возстановленіемъ, какъ окиси, такъ и сульфоны могутъ превращаться обратно въ тіо-эфиры. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, сульфоны могутъ получаться также (вмѣстѣ съ сульфо-кислотой, см. ниже) дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на углеводородъ. Таково образованіе фенилсульфона (сульфобензида) $(C_6H_5)_2SO_2$ (Mitscherlich) и нафтилсульфона (сульфонафталида) $(C_{10}H_7)_2SO_2$ изъ бензола и нафталина. Для суль-

фобензида извѣстно довольно много производныхъ, получаемыхъ замѣщеніемъ. Хлоръ, правда, дѣйствуетъ на него разрушающимъ образомъ, однако, охлоренный сульфобензидъ $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}SO_2$ можетъ быть полученъ при дѣйствіи сѣрнаго ангидрида на однохлоробензолъ (Otto и Ostrop). При дѣйствіи азотной кислоты на сульфобензидъ, образуются нитросульфобензидъ и двунитросульфобензидъ, которые возстановленіемъ могутъ быть превращены въ амидосульфобензидъ и двуамидосульфобензидъ. Далѣе, при нагрѣваніи фенола въ теченіи нѣсколькихъ часовъ съ обыкновенной сѣрной кислотой при 160° — 170°, получается оксифенилсульфонъ (оксисульфобензидъ) $\left.\begin{matrix}C_6H_4(HO)\\C_6H_4(HO)\end{matrix}\right\}SO_2$, который обладаетъ слабыми кислотными свойствами; съ амміакомъ, напр., даетъ соединеніе $\left.\begin{matrix}C_6H_4[(H_4N)O]\\C_6H_4(HO)\end{matrix}\right\}SO_2$, и при дѣйствіи азотной кислоты можетъ превращаться въ двунитропроизводное (Glutz). Всѣ приведенные ароматическіе сульфоны — кристаллическія тѣла.

Существуютъ также окиси и сульфоны съ двуатомнымъ радикаломъ въ составѣ, а также и такія, которыя содержатъ два пая сѣры: для сѣрнистаго этилена извѣстны два кристаллическія соединенія $(C_2H_4)SO$ и $(C_2H_4)SO_2$, получаемыя менѣе сильнымъ или болѣе сильнымъ дѣйствіемъ азотной кислоты (Crafts). При обработкѣ метабензил-меркаптана азотной кислотой получается кристаллическая окись двусѣрнистаго (мета) бензила (двусѣрнистый оксибензилъ) $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}(S_2)O_2$ (C. Märcker). Образованіе этаго тѣла аналогично образованію двутіо-эфировъ окисленіемъ меркаптановъ (см. § 157); въ разсматриваемомъ случаѣ къ образующемуся, вѣроятно, первоначально двутіо(мета)бензильному эфиру присоединяется еще кислородъ. Та же самая окись двусѣрнистаго бензила получается также, если нагрѣвать сѣрнистотолиловую кислоту $\left\{\begin{matrix}C_7H_7\\SO(HO)\end{matrix}\right.$ (см. ниже) съ водой въ запаянныхъ трубкахъ при 120°—130° (Otto). Изъ гомологовъ сѣрнистотолиловой кислоты, кислотъ сѣрнистофениловой и сѣрнистоксилиловой получаются, соотвѣтственнымъ путемъ, окись двусѣрнистаго фенила $(C_6H_5)_2S_2O_2$ и окись двусѣрнистаго

ксилила $(C_8H_9)_2S_2O_2$ (Otto).—Должно замѣтить, что бензилмеркаптанъ, изомерный съ метабензилмеркаптаномъ и способный, подъ вліяніемъ окисляющаго дѣйствія воздуха, переходить въ двутіо-бензиловый эфиръ $(C_7H_7)_2(S_2)$, разлагается азотной кислотой безъ образованія окиси двусѣрнистаго бензила. Выше поименованныя окиси, содержащія въ своемъ составѣ два пая сѣры, подобно двутіо-эфирамъ, могутъ быть переведены подъ вліяніемъ возстановляющихъ агентовъ, обратно, въ соотвѣтствующіе сульфгидраты [1].

Галоидныя соединенія тіо-эфировъ, и именно соединенія съ бромомъ, извѣстны для сѣрнистаго мэтила: $(CH_3)_2SBr_2$ (Cahours), для двусѣрнистаго фенила C_6H_5SBr, или вѣроятнѣе $(C_6H_5)_2S_2Br_2$ (Wheeler) и для сѣрнистаго этилена [2].

299. Соединенія, соотвѣтствующія станнтріэтилу и плумбтріэтилу, изслѣдованы болѣе для одной только сѣры, но они могутъ быть получены также для селена и теллура (Cahours). Въ настоящее время, здѣсь изучены болѣе другихъ мэтильныя и этильныя производныя (v. Oefele, Dehn, Cahours).

Сѣрнистый этилъ и сѣрнистый мэтилъ легко вступаютъ въ

---

[1]) Особыя тѣла, относящіяся, какъ кажется, къ разряду сѣрнистыхъ окисей, какъ будто происходятъ при полученіи бензол-сѣрнистой кислоты (см ниже) и ея гомологовъ. Въ образованіи этихъ соединеній принимаетъ участіе спиртъ, служащій растворителемъ (Otto). Это—такъ называемые сульфофениленэтиленъ $C_8H_8SO_2$ и сульфотолуиленэтиленъ $C_9H_{10}SO_2$. Если допустить, что двуатомные радикалы связаны здѣсь между собою съ одной стороны паемъ кислорода, съ другой же—группою$(SO)''$, то возможно представить ихъ строеніе формулами: $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\(SO)''\end{matrix}$ и $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\(SO)''\end{matrix}$. Такому строенію, повидимому, отвѣчаетъ также ихъ превращеніе при дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\SO\end{matrix} + 6H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

[2]) Своеобразныя производныя, содержащія хлоръ и сѣру, получаются (Guthrie) дѣйствіемъ этилена и амилена на соединенія сѣры съ хлоромъ S_2Cl_2 и SCl_2. Съ первымъ изъ этихъ соединеній, происходятъ вещества съ эмпирическими формулами $(C_2H_4)_2S_2Cl_2$ и $(C_5H_{10})_2S_2Cl_2$. Соединенъ ли здѣсь хлоръ съ сѣрой или съ углеродомъ—еще не рѣшено. Въ послѣднемъ случаѣ, вещества эти представляли бы охлоренные двутіо-эфиры, напр., $(C_2H_4Cl)'_2(S_2)''$. Но этому, кажется, противорѣчатъ отчасти ихъ химическія отношенія: хлоръ, въ нихъ содержащійся, удобно можетъ вымѣниваться; при дѣйствіи щелочей, онъ замѣщается, напр., водянымъ остаткомъ. Вещества, полученныя съ SCl_2, имѣютъ эмпирическія формулы $C_2H_4SCl_2$ и $C_5H_{10}SCl_2$ и представляютъ, можетъ быть, галоидныя соединенія сѣрнистаго этилена и амилена, соотвѣтствующія окисямъ.—Всѣ тѣла эти—жидкости, неспособныя улетучиваться безъ разложенія.

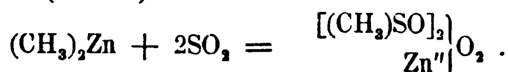
соединеніе съ іодистымъ этиломъ и съ іодистымъ мэтиломъ. Для этой реакціи достаточно нагрѣванія въ водяной банѣ, при чемъ смѣсь веществъ превращается въ массу кристалловъ іодистаго тріэтилсульфина $(C_2H_5)_3SJ$ или іодистаго триметилсульфина $(CH_3)_3SJ$. Заставляя дѣйствовать галоидныя соединенія одного радикала на тіо-эфиръ другаго, можно также получить соединенія смѣшанныя, напр., $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}SJ$. Обработка іодистаго соединенія, въ водномъ растворѣ, окисью серебра ведетъ къ полученію гидратовъ, напр.,—тріэтилсульфингидрата $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3S\\H\end{matrix}\right\}O$.—Гидраты эти представляютъ сильныя щелочи, похожія на ѣдкое кали; они легко растворяются, трудно кристаллизуются и обладаютъ способностью вытѣснять амміакъ, поглощать углекислоту изъ воздуха, осаждать окислы металловъ изъ раствора солей и т. п. Двойными разложеніями гидратовъ или галоидныхъ соединеній, легко получить далѣе всевозможныя соли сульфиновъ, которыя, вообще, легко растворимы и могутъ кристаллизоваться. Хлористыя сульфинныя соединенія, подобно различнымъ хлористымъ солямъ аммонійнаго типа, даютъ съ хлористой платиной соединенія, хорошо кристаллизующіяся и окрашенныя въ ярко-желтый цвѣтъ. Такова будетъ, напр., соль $2[(C_2H_5)_3SCl] + PtCl_4$. Отношенія, существующія между сѣрнистымъ этиломъ и соединеніями тріэтилсульфинными, очевидно, параллельны тѣмъ, которыя имѣютъ мѣсто между различными аминами и соединеніями соотвѣтствующихъ имъ аммоніевъ. Результаты, нынѣ полученные, указывая на возможность существованія частицъ, заключающихъ радикалы непредѣльные, и — частицъ, содержащихъ многоатомные радикалы, обѣщаютъ здѣсь почти такое же разнообразіе веществъ, какое встрѣчается у аминовъ. Въ самомъ дѣлѣ, если вѣрны наблюденія (Cahours), то іодистый этилъ можетъ соединяться съ сѣрнистымъ аллиломъ въ особый аналогъ іодистаго тріэтилсульфина; далѣе, могутъ соединяться также (Cahours) бромистый этиленъ съ сѣрнистымъ мэтиломъ, производя $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_4\end{matrix}\right\}S_2Br_2$,—бромистый винилъ и бромоформъ—съ сѣрнистымъ мэтиломъ и т. п.

Казалось бы, что, употребляя меркаптаны, вмѣсто тіо-эфировъ, или іодоводородную кислоту, вмѣсто іодангидридовъ, можно получить производныя $\left.\begin{matrix}R_2\\H\end{matrix}\right\}SJ$ и $\left.\begin{matrix}R\\H_2\end{matrix}\right\}SJ$, относящіяся къ тріэтилсуль-

финнымъ также, какъ относятся къ третичнымъ аминамъ амины вторичные и первичные. На дѣлѣ, однако же, такія реакціи не удаются. Напр., меркаптанъ и іодоводородъ, при нагрѣваніи, не соединяются просто, а даютъ іодистый тріэтилсульфинъ и сѣроводородъ.

Принимая во вниманіе шести-атомность сѣры, можно, далѣе, ожидать образованія іодистыхъ солей формулы R'_5SJ, но и такихъ веществъ до сихъ поръ съ достовѣрностью не извѣстно. Изъ продуктовъ дѣйствія бромистаго этилена на сѣрнистый этилъ приготовлены, впрочемъ, двѣ двойныя платиновыя соли, которыя отвѣчаютъ, какъ кажется, шести-атомному типу, и имѣютъ составъ $(C_2H_4)_2SCl_2 + PtCl_4$ и $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}SCl_2 + PtCl_4$ (Dehn).

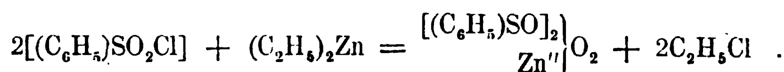
Сульфокислоты и ихъ производныя вообще. 300. Изъ кислыхъ веществъ, заключающихъ группу $[(S^{iv}O)''HO]'$, непосредственно связанную съ углеродомъ, и отвѣчающихъ, слѣдовательно, сѣрнистой кислотѣ — извѣстны въ настоящее время, такъ называемыя, сѣрнисто-метиловая, сѣрнисто-этиловая кислоты [1]), сѣрнисто-фениловая (бензоловая) кислота и гомологи этой послѣдней сѣрнисто-толуоловая, сѣрнисто-ксилоловая и сѣрнисто-мезитиленовая кислоты. Кромѣ того существуетъ, повидимому, также сѣрнисто-нафтиловая кислота. Всѣмъ этимъ кислотамъ отвѣчаетъ формула $\left\{\begin{matrix}R'\\SO(HO)\end{matrix}\right.$, гдѣ R' представляетъ радикалы CH_3, C_2H_5, C_6H_5, C_7H_7, C_8H_9, C_9H_{11} и $C_{10}H_7$. Первая изъ нихъ получена въ видѣ цинковой соли, дѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида на цинкмэтилъ (Hobson):



$$(CH_3)_2Zn + 2SO_2 = \left.\begin{matrix}[(CH_3)SO]_2\\Zn''\end{matrix}\right\}O_2 .$$

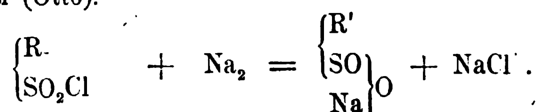
[1]) Эта номенклатура, во всякомъ случаѣ, очень нецѣлесообразна, потому что она позволяетъ смѣшивать описываемыя кислоты съ кислыми эѳирами сѣрнистой кислоты (такъ, напр., съ $\left.\begin{matrix}H\\SO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$, который въ настоящее время и приготовленъ Warlitz). Такъ какъ кислоты, содержащія группу $[SO_2(HO)]'$ непосредственно соединенную съ углеродомъ, носятъ названіе сульфо-кислотъ, то было бы, можетъ быть, удобно назвать кислоты $\left\{\begin{matrix}R'\\SO,HO\end{matrix}\right.$ сульфи-кислотами (сульфи этиловая, сульфи-фениловая и т. д.), подобно тому, какъ соли сѣрной кислоты называются сульфатами, а соли сѣрнистой—сульфитами.

Соотвѣтственнымъ путемъ можетъ быть получена и сѣрнисто-этиловая кислота (Wischin). Сѣрнисто-фениловая была впервые получена дѣйствіемъ цинкмэтила на хлорангидридъ сульфофениловой кислоты (Kalle):



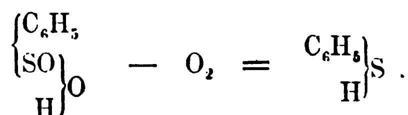
$$2[(C_6H_5)SO_2Cl] + (C_2H_5)_2Zn = \left.\begin{matrix}[(C_6H_5)SO]_2\\ Zn''\end{matrix}\right\}O_2 + 2C_2H_5Cl\ .$$

Легче и удобнѣе получаются (въ видѣ натронныхъ солей) тѣ изъ этихъ кислотъ, которыя содержатъ ароматическіе радикалы, если обработать хлорангидриды соотвѣтствующихъ сульфокислотъ, растворенные въ эфирѣ (лишенномъ воды и алкоголя), амальгамой натрія (Otto):



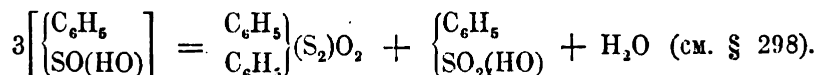
$$\left\{\begin{matrix}R\\ SO_2Cl\end{matrix}\right. + Na_2 = \left\{\begin{matrix}R'\\ \left.\begin{matrix}SO\\ Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. + NaCl\ .$$

Сѣрнисто-мэтиловая кислота извѣстна только въ водномъ растворѣ. Она весьма непостоянна и легко разлагается, выдѣляя сѣру. Сѣрнисто-этиловая кислота представляетъ густой сиропъ и окисляется азотной кислотой въ сульфоэтиловую кислоту. Сѣрнисто-фениловая кислота, имѣющая видъ легко растворимыхъ, бѣлыхъ кристалловъ,—не летуча. На воздухѣ, она сама собою,—а еще легче окисляющими вліяніями, — переходитъ въ сульфофениловую кислоту. Сѣрнисто-толуоловая кислота отличается въ особенности способностью удобно кристаллизоваться и нѣсколько бо̀льшимъ постоянствомъ. Сѣрнисто-мезитиленовая кислота также кристаллична (Holtmeyer), тогда какъ сѣрнисто-ксилоловая и сѣрнисто-нафтиловая кислоты — маслообразныя жидкости (Otto). При дѣйствіи цинка въ кисломъ растворѣ эти кислоты переходятъ въ сульфгидраты; напримѣръ:



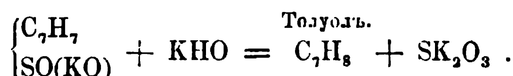
$$\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\ \left.\begin{matrix}SO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. - O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}S\ .$$

Изъ сѣрнисто-толуоловой кислоты получается при этомъ — мета-бензилсульфгидратъ. — Нагрѣтыя съ водой въ запаянныхъ трубкахъ, эти кислоты даютъ окись двутіо-эфира и сульфо-кислоту (Otto); напримѣръ:



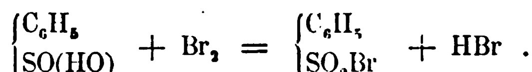
$$3\left[\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\ SO(HO)\end{matrix}\right.\right] = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}(S_2)O_2 + \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\ SO_2(HO)\end{matrix}\right. + H_2O \text{ (см. § 298).}$$

При нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали до 250° — 300° получаются изъ нихъ сѣрнистокислый калій и соотвѣтствующій углеводородъ (Otto); напримѣръ:



$$\left\{\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO(KO) \end{matrix}\right. + KHO = \overset{\text{Толуолъ.}}{C_7H_8} + SK_2O_3 \ .$$

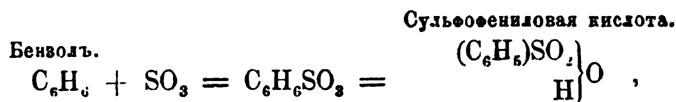
Замѣчательно, что хлоръ и бромъ, дѣйствуя на эти кислоты, замѣщаютъ водородъ водянаго остатка, въ то время какъ кислородъ послѣдняго окисляетъ сѣру въ высшую степень окисленія, и такимъ образомъ происходятъ галоидангидриды сульфо-кислотъ (Otto):

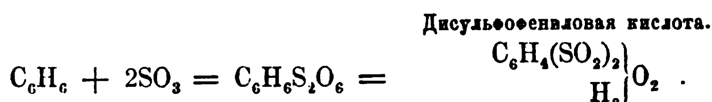


$$\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO(HO) \end{matrix}\right. + Br_2 = \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2Br \end{matrix}\right. + HBr \ .$$

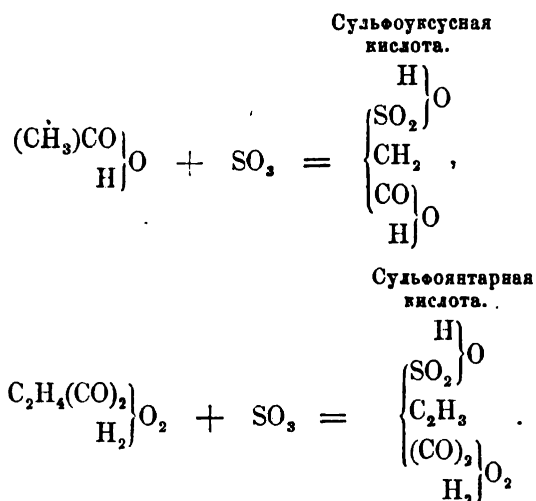
Извѣстны также нѣкоторые продукты замѣщенія описываемыхъ кислотъ. Они получаются подобнымъ же путемъ, какъ и самыя кислоты: изъ хлорангидрида одноохлоренной сульфофениловой кислоты образуется, напр., при дѣйствіи амальгамы натрія, натронная соль одноохлоренной сѣрнисто-фениловой кислоты $\left\{\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ SO(NaO) \end{matrix}\right.$. Аналогично могутъ быть получены и нитропроизводныя.

Сульфокислоты, заключающія группу $[SO_2(HO)]'$, и ихъ производныя весьма многочисленны и разнообразны. Однѣ изъ нихъ отвѣчаютъ формулѣ $\left.\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} R' \\ (SO_2)' \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right\} O$, другія — формулѣ $\left.\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} R'' \\ (SO_2)_2 \end{matrix}\right. \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ и могутъ существовать также вещества формулы $\left.\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} R^{iv} \\ (SO_2)_4 \end{matrix}\right. \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ и т. п.— Знаки R' и R'' обозначаютъ въ этихъ формулахъ не только углеводородные радикалы, но, вообще, углеродистыя группы весьма разнообразнаго состава. — Почти изъ всѣхъ органическихъ частицъ, дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида, дымящейся или обыкновенной сѣрной кислоты, могутъ быть получаемы сульфокислоты, отвѣчающія первой формулѣ, а при болѣе сильномъ дѣйствіи происходятъ и кислоты второй формулы. По наружному виду реакціи эти представляются прямыми соединеніями:

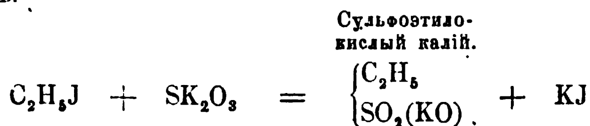


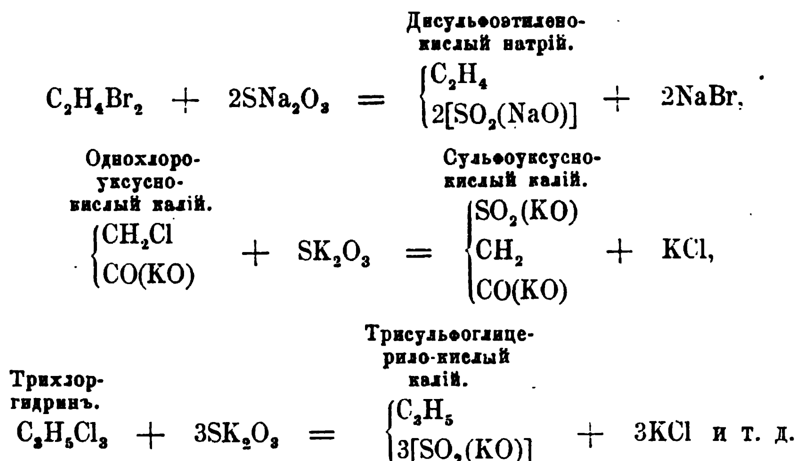


Въ сущности же на счетъ водорода, бывшаго въ непосредственной связи съ углемъ, происходитъ здѣсь водяной остатокъ, и понятно, что, такимъ образомъ, изъ вещества, вовсе не содержащаго водяныхъ остатковъ, должна всегда получиться сульфокислота одноосновная, а дисульфокислота — двуосновная, т. е. каждая присоединяющаяся частица сѣрнаго ангидрида произведетъ единицу основности. Понятно также, что если переходу въ сульфокислоту подвергается органическая кислота, то изъ одноосновной кислоты получится сульфокислота двуосновная, а изъ двуосновной — сульфокислота трехосновная; напримѣръ:



Второй способъ образованія сульфокислотъ (въ видѣ солей), какъ кажется, довольно общій, заключается въ дѣйствіи средней сѣрнистокислой соли калія или натрія на различныя галоидопроизводныя, способныя обмѣнивать свой галоидъ (Strecker); напримѣръ:





Дисульфоэтиленокислый натрій.

$$C_2H_4Br_2 + 2SNa_2O_3 = \begin{cases} C_2H_4 \\ 2[SO_2(NaO)] \end{cases} + 2NaBr,$$

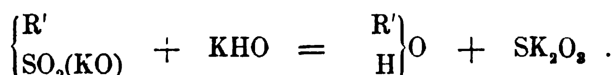
Одномхлороуксуснокислый калій. Сульфоуксуснокислый калій.

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ CO(KO) \end{cases} + SK_2O_3 = \begin{cases} SO_2(KO) \\ CH_2 \\ CO(KO) \end{cases} + KCl,$$

Трихлоргидринъ. Трисульфоглицерило-кислый калій.

$$C_3H_5Cl_3 + 3SK_2O_3 = \begin{cases} C_3H_5 \\ 3[SO_2(KO)] \end{cases} + 3KCl \text{ и т. д.}$$

При этомъ галоидъ обмѣнивается каждый разъ на остатокъ $(SM'O_3)'$. Этотъ послѣдній имѣетъ строеніе $[(SO_2)''(M'O)]'$ и соединяется однимъ сродствомъ пая сѣры съ тѣмъ углеродомъ, съ которымъ былъ раньше связанъ галоидъ [1]). Этому способу образованія отвѣчаетъ обратная реакція, которой, повидимому, подвергаются всѣ сульфокислоты, не содержащія въ своемъ составѣ окисленнаго углерода; совершается она при сплавленіи съ ѣдкимъ кали, при чемъ образуется сѣрнистокислый калій, а группа $(SO_2,HO)'$ замѣщается гидроксиломъ (Dusart, Wurtz, Kekulé):



$$\begin{cases} R' \\ SO_2(KO) \end{cases} + KHO = \left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\} O + SK_2O_3 .$$

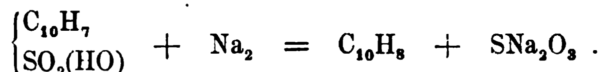
Эта реакція даетъ возможность получать различные гидраты (алкоголи), которые также могутъ быть изомерны между собою, если кислоты были изомерны, т. е. заключали изомерные R (ср. § 147).

Отъ нѣкоторыхъ сульфокислотъ возможенъ, повидимому, прямой переходъ къ углеводороду. Примѣромъ можетъ служить суль-

---

[1]) Если приписывать сѣрнистокислымъ солямъ, какъ это обыкновенно дѣлается, формулу строенія $\left.\begin{matrix} (SO)'' \\ M'_2 \end{matrix}\right\} O_2$, а не формулу $\left.\begin{matrix} [(SO_2)''M]' \\ M \end{matrix}\right\} O$, то нужно принять, что во время реакціи остатокъ $\left(\left[\left.\begin{matrix} (SO)'' \\ M \end{matrix}\right\} O\right]' O\right)$, обладающій свободнымъ кислороднымъ сродствомъ, превращается въ $\left[\left.\begin{matrix} SO_2 \\ M \end{matrix}\right\} O\right]'$, въ которомъ свободное сродство принадлежитъ сѣрѣ.

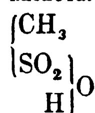
фонафтиловая кислота, которая, при дѣйствіи амальгамы натрія въ спиртовомъ растворѣ, распадается по уравненію (Otto):



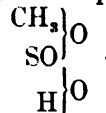
Сульфокислоты, какъ было уже выше (§ 297) замѣчено, могутъ быть сравниваемы каждый разъ съ кислотой, не содержащей сѣры, въ которой однимъ паемъ углерода больше, чѣмъ было въ веществѣ, давшемъ сульфосоединеніе. Съ этой точки зрѣнія, сульфокислоты, происшедшія изъ кислотъ, являются какъ бы многоосновными органическими кислотами, въ которыхъ одна группа CO замѣщена группой SO_2 [1]).

Эмпирическая формула каждаго вещества, содержащаго группу SO_2 непосредственно соединенную съ извѣстнымъ радикаломъ, очевидно, должна быть одинакова съ эмпирической формулой тѣла, заключающаго группу SO, связанную, помощью кислороднаго пая, съ тѣмъ же радикаломъ. Такимъ образомъ, слѣдовательно, каждой сульфокислотѣ будетъ отвѣчать метамерное сѣрнистокислое соединеніе; напримѣръ:

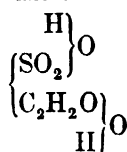
Сульфоэтиловая кислота.



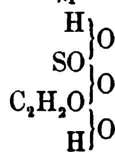
Мэтилосѣрнистая кислота (кислый эфиръ).



Сульфоуксусная кислота.



Смѣшанный сѣрнистогликоловый ангидридогидратъ.

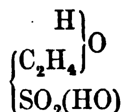


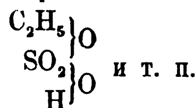
---

[1]) Если чрезъ R обозначить группу, не содержащую окисленнаго угля, то формула $\left.\begin{matrix}(R'SO_2)\\H\end{matrix}\right\}O$ представитъ сульфокислоты, которыя Kolbe называетъ Monosulphonsäuren; формула $\left.\begin{matrix}R''(SO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ — изобразитъ дисульфокислоты (Disulphonsäuren—Kolbe), а формула $R''\left\{\begin{matrix}SO_2(HO)\\CO(HO)\end{matrix}\right.$ будетъ принадлежать кислотамъ, несущимъ у Kolbe названіе Carbosulphonsäuren.

Тѣ сульфокислоты, которыя содержатъ, кромѣ кислорода, заключеннаго въ группѣ $SO_2(HO)$, еще кислородъ, могутъ, конечно, быть метамерны и съ сѣрнокислыми соединеніями; напримѣръ:

Изэтіоновая кислота. Этилосѣрная кислота.





и т. п.

Сѣрнистокислыя производныя, метамерныя съ сульфокислотами, бо̀льшею частью еще не приготовлены. Не смотря на то, не трудно убѣдиться, что сульфокислоты не могутъ считаться веществами, заключающими группу $(SO)''$, т. е. сѣру не вполнѣ окисленную и соединенную съ углемъ не прямо. Ручательствомъ за это служитъ ихъ прочность: въ самомъ дѣлѣ, напр., сульфомэтиловая кислота не измѣняется при нагрѣваніи съ азотной кислотой и выдерживаетъ, не разлагаясь, температуру 130°. Между тѣмъ извѣстно, что вещества, содержащія группу $(SO)''$, легко окисляются и что, изъ числа кислыхъ эфировъ, одни (какъ, напр., эфиро-сѣрныя кислоты и проч.) распадаются на алкоголь и кислоту уже при простомъ нагрѣваніи съ водою, другіе же (какъ, напр., этилоугольная кислота) даже вовсе не способны существовать самостоятельно и извѣстны только въ видѣ солей.

Кромѣ случаевъ метамеріи съ сѣрнистокислыми соединеніями, сульфокислоты, разумѣется, могутъ быть изомерны и между собою. Ихъ изомерія можетъ условливаться всѣми тѣми причинами, которыя вызываютъ изомерію органическихъ кислотъ вообще (т. е. тѣлъ, содержащихъ группу $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$).

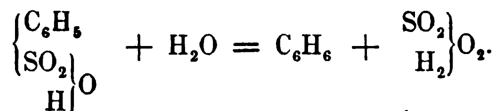
Сульфокислоты углеводородовъ и алкоголей. 301. Кромѣ выше упомянутыхъ общихъ способовъ образованія, сульфокислоты, происходящія отъ углеводородовъ, отвѣчающія формулѣ $\left.\begin{matrix}R'SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, гдѣ R' обозначаетъ углеводородный радикалъ, образуются еще при окисленіи меркаптановъ, двутіо-эфировъ или сѣроціанистыхъ соединеній кислотою азотной (ср. §§ 157 и 158). Способъ полученія, помощью сѣрнаго ангидрида и проч., прилагается преимущественно къ углеводородамъ ароматическимъ, къ нафталину и т. п.

Сульфокислоты представляютъ вообще легко растворимыя, сильно кислыя, нелетучія тѣла, иногда способныя кристаллизоваться,

иногда же имѣющія сиропообразный видъ. Соли ихъ вообще хорошо кристаллизуются. Бо̀льшая или меньшая растворимость ихъ баритовыхъ и свинцовыхъ солей даетъ легкій способъ для отдѣленія сульфокислотъ, при ихъ приготовленіи, отъ избытка кислоты сѣрной. При дѣйствіи пятихлористаго фосфора, сульфокислоты легко переходятъ въ свои хлорангидриды—летучія. сильно пахнущія жидкости. Хлорангидриды эти — что особенно характеристично—разлагаются водою не быстро, а только мало по малу, и требуютъ для того нагрѣванія или даже присутствія щелочи. При дѣйствіи выдѣляющагося водорода могутъ происходить изъ хлорангидридовъ сульфокислотъ (см. § 157) соотвѣтствующіе меркаптаны. Подъ усиленнымъ дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора, хлорангидриды сульфокислотъ могутъ распадаться на галоидное соединеніе содержащагося въ нихъ углеводороднаго радикала и хлорангидридъ сѣрнистой кислоты; напримѣръ:

$$(CH_3)SO_2Cl - O + Cl_2 = CH_3Cl + SOCl_2.$$

При перегонкѣ сгущенныхъ растворовъ, сульфокислоты—по крайней мѣрѣ, происходящія отъ ароматическихъ углеводородовъ — разлагаются, производя, главнымъ образомъ, углеводородъ, изъ котораго онѣ произошли. Сульфофениловая кислота даетъ, напримѣръ:



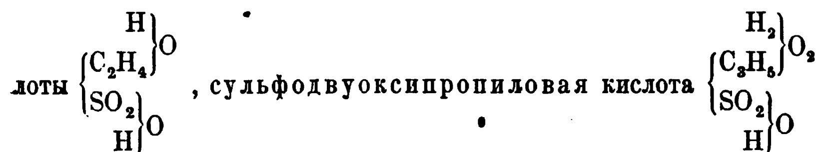
$$\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_6 + \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2.$$

На этомъ основывается способъ полученія нѣкоторыхъ ароматическихъ углеводородовъ въ чистомъ состояніи (Beilstein). Соли ароматическихъ сульфокислотъ, нагрѣтыя при высокой температурѣ съ углекислыми щелочами, могутъ иногда обмѣнивать группу $(SO_2,MO)'$ на $(CO,MO)'$; такъ, изъ сульфофениловой кислоты $\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2(HO) \end{matrix}\right.$ можно этимъ путемъ получить бензойную кислоту (Merz). Это превращеніе идетъ, однако, трудно и не вполнѣ. Но легко совершается подобный обмѣнъ косвеннымъ путемъ, если получить изъ сульфокислоты, перегонкою ея съ ціанистымъ каліемъ, нитрилъ и этотъ послѣдній перевести въ соотвѣтствующую кислоту (Merz) (см. § 269 и ср. также § 177а).

Галоидозамѣщенныхъ сульфокислотъ извѣстно довольно много существуютъ также и нѣкоторыя нитрованныя сульфокислоты, но

большая часть этихъ веществъ получается не изъ кислотъ, прямымъ замѣщеніемъ, а другими реакціями. Дѣйствіемъ, напр., сѣрнаго ангидрида на болѣе или менѣе охлоренный нафталинъ, на нитронафталинъ, на хлористый фенилъ, на нитробензолъ — происходятъ соотвѣтствующія охлоренныя и нитрованныя сульфокислоты. Сульфонитрофениловая кислота приготовлена, впрочемъ, также и дѣйствіемъ азотной кислоты на кислоту сульфофениловую; сульфотрихлорометиловая кислота получается при кипяченіи со щелочами ея хлорангидрида $(CCl_3)SO_2Cl$ (сѣрнокислаго хлороуглерода), образующагося при продолжительномъ вліяніи влажнаго хлора на углесѣру и представляющаго твердое, кристаллическое, летучее вещество. Замѣчательно, что хлорангидридъ этотъ не удалось получить дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на сульфотрихлорометиловую кислоту. Эта послѣдняя кислота, вымѣнивая, подъ возстановляющими вліяніями, свой хлоръ на водородъ, можетъ давать начало двуохлоренной и одноохлоренной сульфометиловымъ кислотамъ.

Далѣе, извѣстны также производныя сульфокислотъ, гдѣ вмѣсто пая водорода въ углеводородной группѣ находятся водяные или амміакальные остатки. Первыя стоятъ, очевидно, въ такомъ же отношеніи къ спиртамъ, а вторыя—къ аминамъ, въ какомъ кислоты $\begin{cases} C_xH_y \\ SO_2(HO) \end{cases}$ — къ углеводородамъ. Къ первымъ принадлежатъ, напр., двѣ изомерныя сульфоокси-этиловыя кислоты $\left.\begin{matrix} H \\ \begin{cases} C_2H_4 \\ SO_2 \end{cases} \\ H \end{matrix}\right.\begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix}$, сульфодвуоксипропиловая кислота $\begin{matrix} H_2 \\ \begin{cases} C_3H_5 \\ SO_2 \end{cases} \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O_2 \\ \\ \}O \end{matrix}$



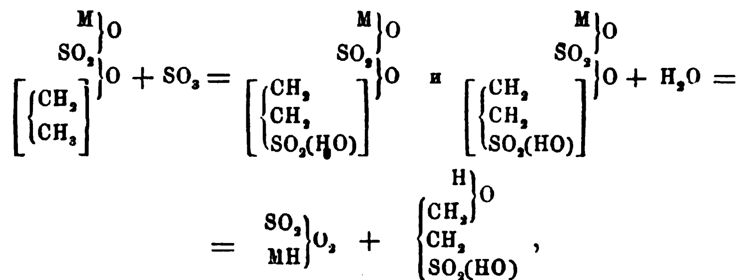
и изомерныя сульфофеноловыя кислоты $\begin{matrix} H \\ \begin{cases} C_6H_4 \\ SO_2 \end{cases} \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix}$. Изомерія сульфоокси-этиловыхъ кислотъ имѣетъ причиною различіе группы C_2H_4. Въ одной изъ нихъ, которая называется изэтіоновой, группа эта представляетъ собой этиленъ $C_2H_4 = \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$, что уже достаточно доказывается полученіемъ ея изъ монохлоргидрина этиленгликола $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2(HO) \end{cases}$ дѣйствіемъ на него сѣрнистокис-

*

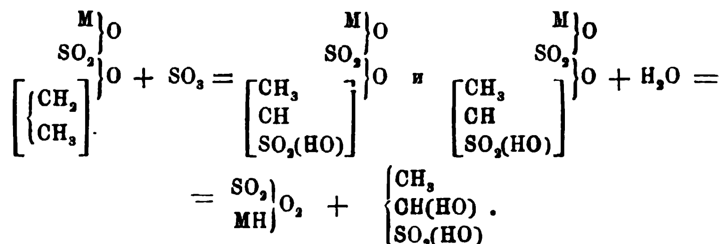
лаго калія (Strecker). Вторая (сульфоокси-этилиденовая) содержитъ изомерную этилиденовую группу $C_2H_4 = \begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$ и происходитъ при дѣйствіи сѣрнистокислаго калія на хлористый этилиденъ (на ряду съ такъ называемой двусульфоэтилиденовой кислотой и именно превращеніемъ этой послѣдней подъ вліяніемъ воды, см. ниже § 303). Присутствіе этилена въ изэтіоновой кислотѣ подтверждается также образованіемъ ея изъ соотвѣтствующаго сульфгидрата—монотіо-этиленгликола $= \left.\begin{matrix} H \\ \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} \\ H \end{matrix}\right. \begin{matrix} \}O \\ \\ \}S \end{matrix}$, помощью окисленія (Carius) (ср. § 158). Далѣе, изэтіоновая кислота образуется также, вмѣстѣ со своимъ мало постояннымъ метамеромъ — этилосѣрной кислотой, при дѣйствіи воды на сѣрнокислый этилъ, при кипяченіи раствора этіоновой кислоты (см. § 303), при разложеніи водой продукта дѣйствія сѣрнаго ангидрида на этилосѣрнокислый барій (Meves) [1]) и, что представляетъ особенный интересъ,

---

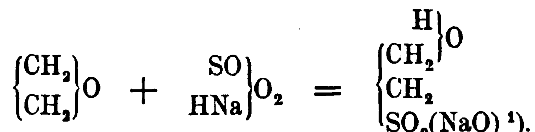
[1]) Въ данномъ случаѣ могъ бы образоваться изомеръ изэтіоновой кислоты, содержащій этилиденовую группу; это даже вѣроятнѣе. Ходъ образованія изэтіоновой кислоты можетъ быть выраженъ слѣдующими уравненіями:



ходъ же образованія этилиденъ содержащаго изомера выражается:

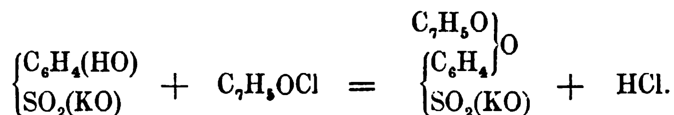


при нагрѣваніи окиси этилена съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ при 100° (Erlenmeyer и Darmstädter).



$$\left.\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}\right\}O + \left.\begin{matrix} SO \\ HNa \end{matrix}\right\}O_2 = \begin{cases} \left.\begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix}\right\}O \\ CH_2 \\ SO_2(NaO) \end{cases}$$ [1].

При дѣйствіи пятихлористаго фосфора получается изъ кислоты изэтіоновой, соотвѣтственно превращенію кислоты гликоловой, хлорангидридъ сульфо-хлороэтиловой кислоты $(C_2H_4ClSO_2)Cl$, который, водою, можетъ быть превращенъ въ эту послѣднюю кислоту (ср. § 163). Сульфофеноловыя (сульфооксифениловыя) кислоты, которыя, для отличія, называются одна пара- другая мета-кислотой, образуются совмѣстно при дѣйствіи сѣрной кислоты на фенолъ (Kekulé). Обѣ онѣ способны обмѣнивать водородъ, принадлежащій фенольному водяному остатку, на алкогольные радикалы и давать при этомъ кислыя вещества $\begin{cases} C_6H_4(R'O)' \\ SO_2(HO) \end{cases}$ (Kekulé). Къ дѣйствію хлористаго бензоила эти кислоты относятся существенно различно (Энгельгардтъ и Лачиновъ). Если смѣшать каліевую соль парасульфофеноловой кислоты съ хлористымъ бензоиломъ, то получается каліевая соль бензоил-пара-сульфофеноловой кислоты, той самой кислоты, которая можетъ быть приготовлена дѣйствіемъ ангидрида сѣрной кислоты на бензойнокислый фенилъ:

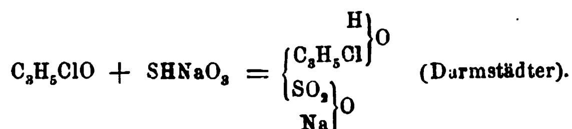


$$\begin{cases} C_6H_4(HO) \\ SO_2(KO) \end{cases} + C_7H_5OCl = \begin{cases} \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\}O \\ SO_2(KO) \end{cases} + HCl.$$

Аналогичная реакція имѣетъ мѣсто и для изэтіоновой кислоты. Если же подвергнуть той же обработкѣ каліевую соль мета-сульфофеноловой кислоты, то образуется хлористый калій, и бензоилъ, повидимому, замѣщаетъ металлъ.

Амидное производное предѣльной сульфокислоты, а именно сульфамидоэтиловая кислота $\begin{cases} \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}N \\ SO_2(HO) \end{cases}$ можетъ быть тожествен-

[1]) Соотвѣтственно этому для эпихлоргидрина имѣемъ:



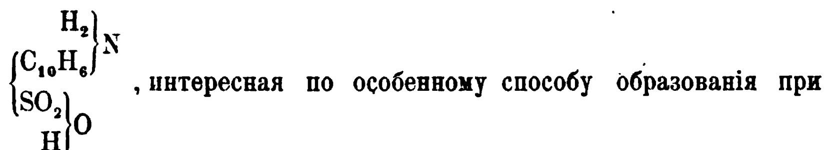
$$C_3H_5ClO + SHNaO_3 = \begin{cases} \left.\begin{matrix} H \\ C_3H_5Cl \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} SO_2 \\ Na \end{matrix}\right\}O \end{cases} \quad \text{(Darmstädter).}$$

на съ легко и хорошо кристаллизующимся веществомъ, извѣстнымъ подъ названіемъ **таурина**. По выше приведенной формулѣ тауринъ долженъ былъ бы относиться къ сульфоэтиловой и изэтіоновой кислотамъ также, какъ гликоколлъ относится къ кислотамъ уксусной и гликоловой. На самомъ дѣлѣ онъ и можетъ быть полученъ, подобно гликоколлу, дѣйствіемъ амміака на сульфохлороэтиловую кислоту. Вмѣстѣ съ тауриномъ происходитъ обыкновенно, въ этомъ случаѣ, и его амидъ $\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H_2 \\ C_2H_4 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{r} SO_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N \end{array}\right.$. — Тауринъ получается также легко распаденіемъ таурохоловой кислоты, при кипяченіи съ соляной кислотой. Химическая роль таурина въ таурохоловой кислотѣ очевидно та же, какъ его аналога — гликоколла — въ кислотѣ гликохоловой (см. § 266). Тауринъ метамеренъ съ двусѣрнистокислымъ соединеніемъ альдегидъ-амміака. Къ ароматическимъ амидированнымъ сульфокислотамъ принадлежитъ **сульфоамидофениловая кислота** $\left\{\begin{array}{l} C_6H_4(H_2N) \\ SO_2(HO) \end{array}\right.$, получающаяся возстановленіемъ сульфонитрофениловой кислоты. Она относится такъ же къ сульфофениловой кислотѣ, какъ гликоколлъ—къ уксусной кислотѣ или какъ амидобензолъ—къ бензойной. Для сульфоамидофениловой кислоты существуетъ изомеръ — такъ называемая **сульфанилиновая кислота** [1]), получаемая дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на анилинъ. Сульфанилиновая кислота можетъ быть превращена, обыкновеннымъ путемъ, въ діазопроизводное **сульфо-діазофениловую** кислоту, и потомъ далѣе, кипяченіемъ съ алкоголемъ, — въ изомеръ сульфофениловой кислоты— кислоту сульфо-изофениловую (Schmitt). Для этой послѣдней, въ свой чередъ, извѣстны разныя производныя, какъ напр. — соотвѣтствующая оксикислота, двуобромленная кислота и проч. Къ

---

[1]) Можно было бы также думать, что различіе между сульфанилиновой кислотой и сульфоамидофениловой состоитъ не въ различіи строенія остатка C_6H_4, но что первой изъ нихъ отвѣчаетъ раціональная формула $\left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ H \end{array}\right\} N \atop \left.\begin{array}{r} SO_2 \\ H \end{array}\right\} O$. При такомъ мало вѣроятномъ допущеніи она не была бы настоящей сульфокислотою, и обѣ кислоты являлись бы метамерами.

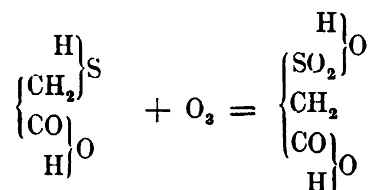
амидированнымъ сульфокислотамъ, по всей вѣроятности, относится также сульфо-амидонафтиловая (нафтіоновая) кислота



, интересная по особенному способу образованія при дѣйствіи кислаго сѣрнистокислаго аммонія на нитронафталинъ (Piria).

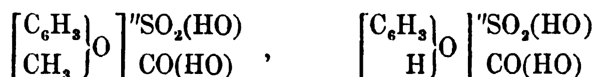
Азопроизводныя сульфокислотъ тоже могутъ существовать; такова — сульфазобензоловая кислота $C_{12}H_{10}N_2SO_3$, представляющая оранжевые кристаллы и образующаяся дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на азобензолъ (Griess).

Сульфокислоты органическихъ кислотъ. 302. Сульфокислоты, заключающія, рядомъ съ группою $SO_2(HO)$, еще группу $CO(HO)$, происходятъ преимущественно дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида или дымящейся сѣрной кислоты на органическія кислоты. Кромѣ того, есть другіе случаи образованія ихъ, дѣйствіемъ тѣхъ же веществъ на амиды или нитрилы кислотъ и, также, окисляющимъ дѣйствіемъ азотной кислоты на соотвѣтствующія тіо-кислоты. Этимъ послѣднимъ способомъ образуются, по крайней мѣрѣ, сульфоуксусная, сульфопропіоновая и сульфоянтарная кислоты, изъ кислотъ однотіогликоловой, однотіомолочной и однотіояблочной; напримѣръ:



Многоатомная группа, соединяющая въ частицѣ группы $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, не всегда бываетъ здѣсь углеводороднымъ радикаломъ; извѣстно не мало сульфокислотъ, гдѣ, въ составѣ этой группы, находится кислородъ, галоиды, NO_2, водяные или амміакальные остатки. Такія кислоты получаются или тогда, когда дѣйствію сѣрнаго ангидрида подвергается, вмѣсто кислоты, ея замѣщенное производное, или когда замѣщеніе происходитъ въ самой готовой

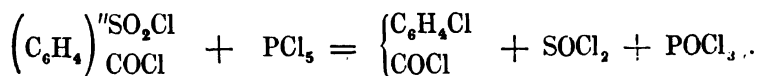
сульфокислотѣ. Сульфомонохлорбензойная кислота получается, напр., изъ хлоробензойной кислоты, а нитрованіемъ сульфобензойной кислоты происходитъ сульфонитробензойная кислота, способная давать, при возстановленіи, сульфоамидобензойную кислоту; изъ анисовой и салициловой кислотъ, дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида, получаются сульфанисовая и сульфосалициловая кислоты, отвѣчающія слѣдующимъ сокращеннымъ раціональнымъ формуламъ:



$$\left[\begin{matrix} C_6H_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}O\Big]''\begin{matrix} SO_2(HO) \\ CO(HO) \end{matrix}, \qquad \left[\begin{matrix} C_6H_3 \\ H \end{matrix}\right\}O\Big]''\begin{matrix} SO_2(HO) \\ CO(HO) \end{matrix}$$

и проч. и проч.

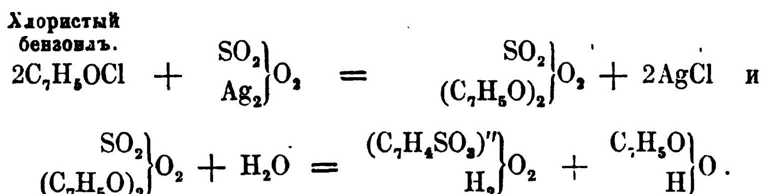
Описываемыя сульфокислоты — также какъ и сульфокислоты, не содержащія окисленнаго угля, — обыкновенно, представляютъ сильно кислыя, легко растворимыя, нелетучія вещества, способныя кристаллизоваться. При дѣйствіи на нихъ пятихлористаго фосфора, происходитъ замѣщеніе всѣхъ ихъ водяныхъ остатковъ хлоромъ, а при дѣйствіи воды на происходящія хлорангидриды, только часть паевъ хлора (соединеннаго съ СО) этихъ хлорангидридовъ замѣщается водянымъ остаткомъ тотчасъ, между тѣмъ какъ другая (безъ сомнѣнія, тотъ хлоръ, который соединенъ съ группой SO_2; ср. предыд. §) подвергается такому замѣщенію гораздо медленнѣе и труднѣе. Такимъ образомъ, хлорангидридъ сульфобензойный $\left(C_6H_4\right)''\begin{matrix} SO_2Cl \\ COCl \end{matrix}$ даетъ съ водою кристаллическое вещество $\left(C_6H_4\right)''\begin{matrix} SO_2Cl \\ CO(HO) \end{matrix}$ которое, дальнѣйшимъ вліяніемъ воды и, особенно, щелочами, превращается въ сульфобензойную кислоту. Усиленное дѣйствіе пятихлористаго фосфора на хлорангидриды описываемыхъ сульфокислотъ ведетъ, по наблюденіямъ Carius'a и Kämmerer'a, къ распаденію ихъ на хлорангидридъ одноохлоренной органической кислоты и хлорангидридъ кислоты сѣрнистой (хлористый тіонилъ); напримѣръ:



$$\left(C_6H_4\right)''\begin{matrix} SO_2Cl \\ COCl \end{matrix} + PCl_5 = \left\{\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ COCl \end{matrix}\right. + SOCl_2 + POCl_3.$$

Особый родъ кислотъ, мало изслѣдованныхъ, изомерныхъ или метамерныхъ съ только что описанными, получается, если вѣрны наблюденія Carius'a и Kämmerer'a, двойнымъ разложеніемъ кислотныхъ хлорангидридовъ съ сѣрнокислымъ серебромъ, и разло-

женіемъ получаемаго смѣшаннаго сѣрно-органическаго ангидрида водою; напримѣръ:

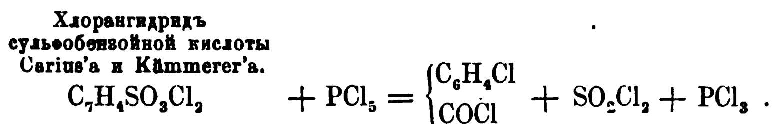


Хлористый бензоилъ.

$$2C_7H_5OCl + \left.\begin{matrix}SO_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2\\(C_7H_5O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2AgCl \text{ и}$$

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_7H_5O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}(C_7H_4SO_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Находится ли пай сѣры въ прямомъ соединеніи съ углеродомъ — вопросъ еще не рѣшенный. Отъ сульфокислотъ, описанныхъ выше, эти послѣднія кислоты отличаются въ особенности реакціей съ пятихлористымъ фосфоромъ. Онѣ, по указаніямъ выше названныхъ химиковъ, сначала даютъ съ нимъ тоже хлорангидридъ, напр., $C_7H_4SO_3Cl_2$; но, при дальнѣйшемъ дѣйствіи пятихлористаго фосфора, эти хлорангидриды производятъ, кромѣ хлорангидрида одноохлоренной кислоты, не хлористый тіонилъ, а хлористый сульфурилъ (хлорангидридъ сѣрной кислоты); напримѣръ:

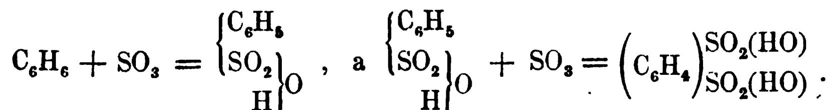


Хлорангидридъ сульфобензойной кислоты Carius'a и Kämmerer'a.

$$C_7H_4SO_3Cl_2 + PCl_5 = \begin{cases}C_6H_4Cl\\COCl\end{cases} + SO_2Cl_2 + PCl_3.$$

Соотвѣтствующій рядъ производныхъ можетъ быть полученъ (Carius и Kämmerer) не только съ сѣрнокислымъ серебромъ, но также, повидимому, и съ серебряными солями другихъ многоосновныхъ кислотъ, напр., фосфорной, щавелевой.

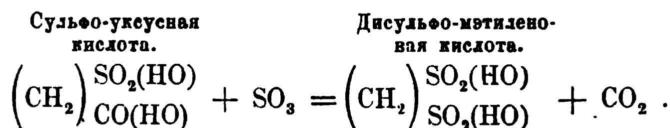
Дисульфо- и трисульфо-кислоты. 303. Дисульфокислоты т. е. тѣ, которыя содержатъ дважды группу (SO_2,HO) получаются, обыкновенно, при дѣйствіи сѣрнаго ангидрида или дымящейся сѣрной кислоты на различныя вещества. Образованіе, по преимуществу, сульфокислоты, или дисульфокислоты зависитъ отъ обстоятельствъ реакціи; въ самомъ дѣлѣ, процессъ, дающій начало дисульфокислотѣ, есть ни что иное, какъ повтореніе процесса, производящаго сульфокислоту; напримѣръ:



$$C_6H_6 + SO_3 = \begin{cases}C_6H_5\\ \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases}, \text{ а } \begin{cases}C_6H_5\\ \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases} + SO_3 = \left(C_6H_4\right)\begin{matrix}SO_2(HO)\\SO_2(HO)\end{matrix}.$$

Согласно послѣднему уравненію, дисульфокислоты, вообще, могутъ происходить, если вліянію сѣрнаго ангидрида подвергаются сульфокислоты, не содержащія группъ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$.

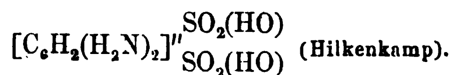
Съ другой стороны, однако же, и тѣ кислоты, въ которыхъ заключается эта группа, тоже могутъ быть превращены, сѣрнымъ ангидридомъ, въ дисульфокислоты, не содержащія окисленнаго угля. Образованіе дисульфокислоты сопровождается, въ этомъ послѣднемъ случаѣ, выдѣленіемъ углекислоты; напримѣръ:



$$\left(CH_2\right)\begin{matrix}SO_2(HO)\\CO(HO)\end{matrix} + SO_3 = \left(CH_2\right)\begin{matrix}SO_2(HO)\\SO_2(HO)\end{matrix} + CO_2 .$$

Эта послѣдняя реакція объясняетъ полученіе дисульфокислотъ дѣйствіемъ дымящейся сѣрной кислоты на амиды и нитрилы (Buckton и Hofmann), которые при этомъ могутъ сначала переходить въ органическія кислоты. — Пропіонамидъ даетъ, напр., дисульфоэтиленовую (дисульфэтоловую) кислоту.

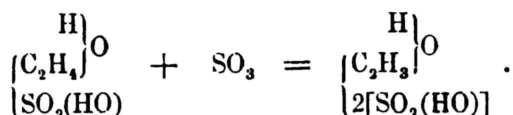
Также какъ и у различныхъ сульфокислотъ, остатокъ, связывающій въ дисульфокислотахъ группы $\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, можетъ быть не только углеводородный, но и другаго состава: онъ содержитъ иногда хлоръ, кислородъ, водяные или амміакальные остатки. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, вещество будетъ представлять амидированную дисульфокислоту, и такія именно кислоты могутъ происходить, аналогично нафтіоновой кислотѣ, дѣйствіемъ сѣрнистокислаго амміака на нитрованныя тѣла: изъ нитробензола можно получить, напр., такимъ образомъ, дисульфо-амидофениловую (дисульфаниловую) кислоту $[C_6H_3(H_2N)]''\begin{matrix}SO_2(HO)\\SO_2(HO)\end{matrix}$ въ видѣ амміакальной соли (Carius), а изъ двунитробензола — кислоту дисульфо-двуамидофениловую (дитіобензоловую):



$$[C_6H_2(H_2N)_2]''\begin{matrix}SO_2(HO)\\SO_2(HO)\end{matrix} \text{ (Hilkenkamp).}$$

Что касается дисульфокислотъ, содержащихъ болѣе двухъ водяныхъ остатковъ въ составѣ, то примѣромъ для нихъ могутъ служить дисульфо-оксэтиловая (дисульфо-окси-этиленовая) кислота $\left\{\begin{matrix}C_2H_3(HO)\\2[SO_2(HO)]\end{matrix}\right.$ и ея аналоги дисульфоглицери-

ловая и дисульфофеноловая $\begin{cases} C_6H_3(HO) \\ 2[SO_2(HO)] \end{cases}$. — Первая изъ этихъ кислотъ, въ которой строеніе группы $(C_2H_3)'''$ еще ближе не опредѣлено, получена дѣйствіемъ дымящейся сѣрной кислоты на изэтіонокислый калій (Meves):



$$\begin{matrix} H \\ \begin{cases} C_2H_4 \\ SO_2(HO) \end{cases} \end{matrix}\Big\} O + SO_3 = \begin{matrix} H \\ \begin{cases} C_2H_3 \\ 2[SO_2(HO)] \end{cases} \end{matrix}\Big\} O .$$

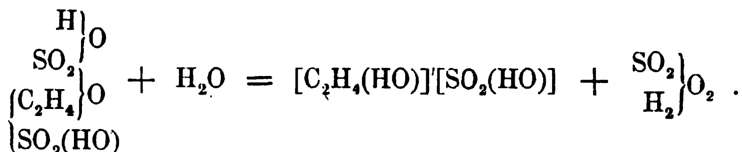
Дисульфоглицерилокислый калій $\begin{matrix} H \\ \begin{cases} C_3H_5 \\ 2[SO_2(KO)] \end{cases} \end{matrix}\Big\} O$ полученъ при кипяченіи дихлоргидрина съ сѣрнистокислымъ каліемъ (Schäuffelen).

Дисульфофеноловая кислота образуется при дѣйствіи дымящейся сѣрной кислоты (Kekulé) или сѣрнаго ангидрида (Weinhold) на фенолъ. Она также происходитъ при взаимнодѣйствіи сѣрной кислоты съ сѣрнокислымъ діазобензоломъ (Kekulé, Griess). Эта кислота, собственно, двуосновна, но она можетъ также давать соли, отвѣчающія формулѣ $\begin{cases} C_6H_3(MO) \\ 2[SO_2(MO)] \end{cases}$, такъ какъ третій водяной остатокъ ея принадлежитъ остатку фенола, сходнаго по свойствамъ съ кислотою (Städeler).

Дисульфокислоты, по своимъ свойствамъ, сходны съ сульфокислотами: онѣ также не летучи, сильно кислы и, обыкновенно, легко растворимы.

Съ теоретической точки зрѣнія представляется возможнымъ существованіе дисульфокислотъ съ окисленнымъ углемъ въ составѣ, напр., $R'''\begin{matrix} CO(HO) \\ SO_2(HO) \\ SO_2(HO) \end{matrix}$, но на дѣлѣ еще не получено такихъ соединеній. Далѣе, возможнымъ кажутся также, напр., кислоты состава $R''\begin{matrix} SO_2(HO) \\ SO(HO) \end{matrix}$, т. е. заключающія одинъ изъ паевъ сѣры менѣе окисленный. Къ такимъ кислотамъ принадлежитъ, быть можетъ, такъ называемая дисульфо-дихлоросалициловая кислота, которая получена (Hesse) дѣйствіемъ сѣрнистокислаго аммiака на сполна охлоренный хинонъ (хлоранилъ) $C_6Cl_4O_2$, и которую можно разсматривать (Kolbe) какъ $(C_6H_2Cl_2O_2)''\begin{matrix} SO_2(HO) \\ SO(HO) \end{matrix}$. —

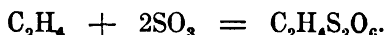
303a. Далѣе, можно себѣ представить, что въ нѣкоторыхъ веществахъ, обладающихъ эмпирическимъ составомъ дисульфокислотъ, только одинъ пай окисленной сѣры связанъ непосредственно съ углеродомъ, тогда какъ другой соединенъ съ нимъ посредствомъ кислорода. Такія тѣла представляютъ собой, съ одной стороны, сульфокислоту, а съ другой — ангидридное производное сѣрной или сѣрнистой кислоты. Сюда, по всей вѣроятности, принадлежитъ такъ называемая этіоновая кислота



, которая метамерна съ выше приведенной дисульфо-оксэтиловой кислотой и обладаетъ способностью распадаться, при нагрѣваніи съ водою, на изэтіоновую и сѣрную кислоты:

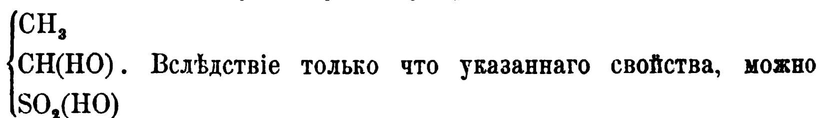
$$\left.\begin{matrix}H\\SO_2\end{matrix}\right\}O \; \left\{\begin{matrix}C_2H_4\\SO_2(HO)\end{matrix}\right\}O + H_2O = [C_2H_4(HO)]'[SO_2(HO)] + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 .$$

Этіоновая кислота образуется при дѣйствіи холодной воды на такъ называемый карбилсульфатъ, который можно разсматривать, какъ ангидридъ этой кислоты. Карбилсульфатъ получается дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на этиленъ или на пары алкоголя:

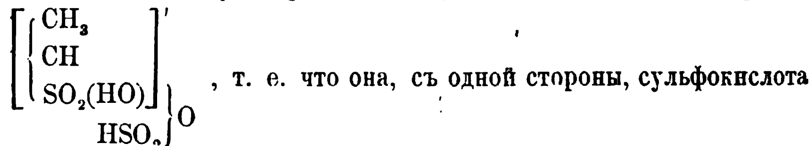


$$C_2H_4 + 2SO_3 = C_2H_4S_2O_6.$$

Подобное же строеніе, быть можетъ, принадлежитъ кислотѣ, полученной при дѣйствіи средней сѣрнистокаліевой соли на хлористый этилиденъ и принятой за дисульфоэтилиденовую кислоту (Städel); соли ея съ необыкновенной легкостью переходятъ въ соли выше упомянутой сульфооксиэтилиденовой кислоты



$$\begin{cases}CH_3\\CH(HO)\\SO_2(HO)\end{cases}$$. Вслѣдствіе только что указаннаго свойства, можно было бы, пожалуй, предположить, что ей отвѣчаетъ строеніе



$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{cases}CH_3\\CH\\SO_2(HO)\end{cases}\right]'\\HSO_2\end{matrix}\right\}O$$

, т. е. что она, съ одной стороны, сульфокислота съ другой — ангидридное производное сѣрнистой кислоты.

Изъ трисульфокислотъ извѣстны пока очень немногія. Сюда принадлежитъ трисульфомэтиновая $\begin{cases} CH''' \\ 3[SO_2(HO)]' \end{cases}$, получающаяся при дѣйствіи сѣрнаго ангидрида на мэтилосѣрную кислоту (Theilkuhl) и трисульфоглицериловая кислота, которая образуется при кипяченіи трихлоргидрина съ среднею сѣрнистокаліевою солью (Strecker).

ПЯТАЯ ГРУППА.

Металлосодержащія производныя углеводородовъ C_nH_{2n-2}.

Металлосодержащія производныя ацетилена и аллилена. 304. Характеристическое свойство, замѣченное у двухъ наиболѣе простыхъ углеводородовъ C_nH_{2n-2} (ацетилена и аллилена) — образовать осадки въ растворахъ серебра и закисной мѣди — условливается ихъ способностью вымѣнивать свой водородъ на металлъ, иногда же, подвергаясь такому обмѣну, присоединять, сверхъ того, еще новые паи (ср. §§ 111 и 209). Простой обмѣнъ водорода на металлъ происходитъ, напр., при нагрѣваніи натрія и калія въ атмосферѣ ацетилена (Berthelot). При этомъ образуются твердыя соединенія, которыя, смотря по силѣ дѣйствія, обладаютъ составомъ C_2HNa или C_2Na_2; двойнымъ разложеніемъ съ водою, эти тѣла могутъ опять возрождать ацетиленъ. Аллиленъ, напротивъ, въ тѣхъ же условіяхъ, разлагается съ выдѣленіемъ угля и, вмѣсто аллиленнаго производнаго, получается ацетиленное C_2Na_2 (Berthelot). Однако, извѣстно аллиленное производное серебра C_3H_3Ag, которое именно и составляетъ осадокъ, производимый аллиленомъ въ амміакальномъ растворѣ окиси серебра (ср. § 111). Осадки, получаемые съ ацетиленомъ въ томъ же растворѣ или въ амміакальномъ растворѣ закисной мѣди ($Cu = 63{,}4$, $Cu'' =$ окисная мѣдь, $Cu''_2 =$ закисная мѣдь) имѣютъ, напротивъ того, совершенно другой составъ. Эти послѣдніе содержатъ кислородъ и отвѣчаютъ формуламъ $[C_2H(Cu_2)'']_2O$ и $(C_2HAg'_2)_2O$ (Berthelot). Вещества эти могутъ быть разсматриваемы какъ окиси особыхъ одноатомныхъ радикаловъ—купрозацетила и аргентацетила,

которые представляютъ винилъ (C_2H_3), гдѣ вмѣсто части водорода, находится металлъ, и которые встрѣчаются въ цѣлыхъ рядахъ производныхъ (Berthelot). Съ такой точки зрѣнія, соединенія этихъ радикаловъ являются непредѣльными тѣлами, отвѣчающими типу C_nH_{2n}, а сродство, которымъ радикалы дѣйствуютъ,—принадлежащимъ углю. Впрочемъ, строеніе ихъ далеко еще нельзя назвать извѣстнымъ.—Различныя другія соединенія тѣхъ же радикаловъ могутъ вообще получаться дѣйствіемъ ацетилена на растворы соотвѣтствующихъ металлическихъ соединеній; съ растворомъ хлористой, бромистой или іодистой закисной мѣди въ хлористомъ, бромистомъ или іодистомъ каліѣ, получаются сначала двойныя соединенія (иногда кристаллическія) этихъ калійныхъ солей съ галоидными соединеніями купрозацетила, а при промывкѣ осадковъ, растворами тѣхъ же калійныхъ солей, остаются самыя галоидныя соединенія купрозацетила. Сѣрнистокислое соединеніе этаго радикала можно приготовить, дѣйствуя ацетиленомъ на аміакальную сѣрнистокислую закисную мѣдь, а сѣрнистое соединеніе происходитъ двойнымъ разложеніемъ окиси съ сѣроводородомъ.

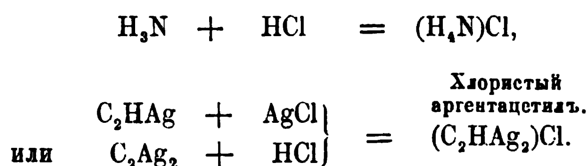
Соединенія аргентацетила получаются подобнымъ же образомъ: растворъ хлористаго серебра въ небольшомъ количествѣ амміака даетъ, съ ацетиленомъ, хлористый аргентацетилъ; растворы сѣрнокислаго и фосфорнокислаго серебра, также съ примѣсью амміака, производятъ соотвѣтствующія соли аргентацетила.

Купрозацетильныя производныя обладаютъ обыкновенно краснымъ или красноватымъ цвѣтомъ, а аргентацетильныя — бѣлымъ или бѣложелтымъ. Какъ тѣ, такъ и другія довольно непостоянны; съ кислотами они выдѣляютъ ацетиленъ, а при нагрѣваніи многія изъ нихъ производятъ взрывъ.

Для аллилена существуютъ, повидимому, также соотвѣтствующія производныя, но они еще менѣе постоянны.

Отношенія этихъ производныхъ купрозацетила и аргентацетила къ ацетилену, въ которомъ часть водорода замѣщена металломъ, соотвѣтствуютъ до нѣкоторой степени отношенію амміака и аминовъ къ соединеніямъ типа аммонійныхъ солей (Berthelot), напримѣръ:

$$H_3N + HCl = (H_4N)Cl,$$



$$\left.\begin{array}{l} C_2HAg + AgCl \\ \text{или}\quad C_2Ag_2 + HCl \end{array}\right\} = \underset{\text{Хлористый аргентацетилъ.}}{(C_2HAg_2)Cl.}$$

Кромѣ серебра и закисной мѣди, подобныя производныя возможны, повидимому, для ртути, золота и закиснаго хрома, а вѣроятно и для нѣкоторыхъ другихъ металловъ. По крайней мѣрѣ, ацетиленъ въ смѣшанномъ съ амміакомъ растворѣ двойной сѣрноватистокислой соли золота и натрія производитъ сильно взрывчатый осадокъ и также поглощается растворомъ сѣрнокислаго закиснаго хрома, смѣшаннымъ съ амміакомъ и нашатыремъ. Изъ полученной въ этомъ послѣднемъ случаѣ жидкости вскорѣ, какъ кажется, наступаетъ выдѣленіе этилена. Іодистое соединеніе ртутнаго ацетиленнаго производнаго получается дѣйствіемъ ацетилена на растворъ іодистой ртути въ іодистомъ каліѣ съ амміакомъ.

Соединенія особой категоріи, содержащія платину, но приближающіяся до нѣкоторой степени сюда же, получаютъ начало при нагрѣваніи этильнаго (Zeise) или амильнаго (Birnbaum) алкоголей съ хлористой платиной. Тѣла, тутъ образующіяся, названныя платинодвухлористымъ этиленомъ и платинодвухлористымъ амиленомъ, имѣютъ составъ $C_2H_4Pt^{IV}Cl_2$ [1]) и $C_5H_{10}Pt^{IV}Cl_2$, и могутъ быть разсматриваемы какъ предѣльные углеводороды (C_2H_6 и C_5H_{12}), въ которыхъ H_2 замѣщены остаткомъ хлористой платины $(Pt^{IV}Cl_2)''$, или какъ соединенія этой послѣдней съ этиленомъ или амиленомъ. Первое изъ этихъ тѣлъ образуется, хотя медленно, прямымъ соединеніемъ, когда этиленъ дѣйствуетъ на растворъ хлористой платины въ соляной кислотѣ. Соотвѣтствующимъ образомъ изъ пропилена можетъ быть приготовленъ платинодвухлористый пропиленъ (Birnbaum). Платинодвухлористый этиленъ, который изученъ лучше другихъ, соединяется съ амміакомъ и аминами (Griess и Martius) и можетъ, далѣе, давать желтыя кристаллическія соединенія съ нашатыремъ, замѣщенными нашатырями и съ хлористымъ каліемъ или натріемъ, напримѣръ:

$$C_2H_4Pt^{IV}Cl_2KCl + H_2O.$$

[1]) $Pt^{IV} = 197,4$.

ОЧЕРКЪ

ХИМИЧЕСКАГО ЗНАЧЕНІЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХЪ ПАЕВЪ ВЪ ЧАСТИЦАХЪ УГЛЕРОДИСТЫХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

(Ср. §§ 48 и 69а).

Вліяніе натуры углерода. 305. Четырехатомность углеродныхъ паевъ, въ соединеніи съ характеристическою способностью ихъ — вступать въ непосредственную химическую связь между собою — условливаетъ по преимуществу существованіе безконечно большого количества углеродистыхъ (органическихъ) веществъ, мало отличающихся другъ отъ друга натурою своихъ элементарныхъ составныхъ частей. Постепенное накопленіе паевъ угля въ частицѣ вызываетъ явленія гомологіи, а свойство ихъ — соединяться между собою, то въ одномъ, то въ другомъ порядкѣ, тратя на это соединеніе одно и то же (въ предѣльныхъ веществахъ — наименьшее) количество сродства — условливаетъ настоящую изомерію. Наконецъ, способность углеродныхъ паевъ вступать въ непосредственную связь то бо̀льшимъ, то меньшимъ числомъ единицъ сродства производитъ явленія изологіи, — даетъ начало тому роду отношеній, которыя существуютъ, напр., между тѣлами предѣльными и тѣлами ароматическими.

Химическая соединяемость углерода — для того, чтобы обнаруживаться — требуетъ вообще особыхъ условій и, нерѣдко, извѣстнаго, болѣе или менѣе продолжительнаго времени. Только по отношенію къ кислороду и сѣрѣ, углеродъ проявляетъ свое сродство быстро, если температура достаточно возвышена; только кислородныя и сѣрнистыя соединенія углерода удается образовать также легко, какъ большинство соединеній, состоящихъ изъ другихъ элементовъ. Наоборотъ, разъ соединившись съ тѣмъ или другимъ элементомъ, углеродъ, при температурахъ не очень высокихъ, обыкновенно не легко и не быстро отдаетъ или обмѣниваетъ соединенный съ нимъ элементъ: для этаго нужны опять опредѣленныя условія, — извѣстный промежутокъ времени. Все

это кладетъ на углеродистыя соединенія особый отпечатокъ: полученіе соединеній другихъ элементовъ давалось легко, но нужно было не мало времени и усилій, чтобъ убѣдиться въ возможности синтеза углеродистыхъ веществъ, и достичь въ этомъ отношеніи методовъ, извѣстныхъ нынѣ.

Сохраняющаяся въ бо́льшей части реакцій цѣльность группъ, состоящихъ изъ угля и прямо къ нему присоединенныхъ паевъ, вмѣстѣ съ возможностью легко замѣнять, въ углеродистыхъ частицахъ, тѣ паи, которые не соединены съ углемъ непосредственно, или соединены съ нимъ не всѣмъ сродствомъ своимъ — естественно привела къ понятію о сложныхъ радикалахъ.

Нелетучесть углерода, летучесть значительной части его соединеній и въ особенности разрушаемость ихъ высокой температурой — свойства, не наблюдаемыя въ такой степени у другихъ элементовъ — рѣзко характеризуютъ органическія вещества. На нихъ основываются явленія сухой перегонки и явленія обугливанія. Наконецъ, значеніе углерода въ жизни организмовъ дозволяетъ извѣстнымъ соединеніямъ его служить почвой для развитія низшихъ существъ. Отсюда — характеристическая, для нѣкоторыхъ углеродистыхъ соединеній, измѣняемость броженіемъ и гніеніемъ.

Вліяніе количества углеродныхъ паевъ въ частицѣ. Способы его измѣненія. 306. Если натура углерода имѣетъ огромное вліяніе на проявленіе той или другой характерной черты въ его соединеніяхъ, то количеству углерода въ частицѣ принадлежитъ, на оборотъ, довольно ограниченное химическое значеніе. Въ самомъ дѣлѣ, число паевъ угля и ихъ взаимная группировка измѣняютъ сильно физическія свойства, — на различной группировкѣ угля основываются интересные случаи изомеріи, — но главная химическая функція частицы остается одна и та же, лишь бы сохранялась химическая группировка остальныхъ составныхъ частей. Достаточно вспомнить для доказательства, что съ одной стороны существуютъ предѣльные алкоголи, количество угля въ которыхъ измѣняется отъ 1 до 60 паевъ, а можетъ быть — въ предѣлахъ еще болѣе широкихъ, — съ другой — алкоголи ароматическіе.

Тѣмъ не менѣе, искусственное накопленіе количества непосредственно соединенныхъ углеродныхъ паевъ въ частицѣ — восхожденіе къ гомологамъ или изологамъ болѣе и болѣе сложнымъ, составляетъ не маловажную химическую задачу, разрѣшеніе ко-

торой далось и дается не вдругъ, между тѣмъ какъ обратный аналитическій ходъ, дѣйствіемъ возвышенной температуры, а, въ особенности, окисленіемъ (échelle de combustion Gerhardt'a) — почти не представляетъ затрудненій. Правда, возвышенная температура, разрушитель большинства углеродистыхъ частицъ, является иногда дѣятелемъ усложняющимъ, — производящимъ, по преимуществу, прочныя группировки углеродныхъ паевъ (продукты сухой перегонки — бензолъ, нафталинъ и т. п.), но между этими синтезами и синтезами въ силу обмѣнныхъ реакцій, при обыкновенной или мало возвышенной температурѣ и т. п. лежитъ цѣлая бездна. Въ одномъ случаѣ, происходитъ масса веществъ и ходъ ихъ образованія, вмѣстѣ съ возможностью сужденія о ихъ строеніи, остается сомнительнымъ; въ другомъ, разумный выборъ реакцій ведетъ къ происхожденію частицъ со сложностью напередъ извѣстною, съ строеніемъ заранѣе опредѣленнымъ.

Послѣдніе, чистые синтезы основываются преимущественно: 1) на обмѣнномъ разложеніи частицъ, при которомъ, какъ съ той, такъ и съ другой стороны, элиминируются, въ видѣ неорганическихъ соединеніи, паи, бывшіе въ непосредственномъ соединеніи съ углемъ, и единицы сродства этаго угля дѣйствуютъ взаимно (образованіе ціанистыхъ соединеній и синтезъ изъ нихъ кислотъ и аминовъ, двойныя разложенія съ цинкэтиломъ, цинкмэтиломъ, и проч.), 2) — на отнятіи у двухъ частицъ — иногда же на перемѣщеніи въ нихъ извѣстныхъ паевъ или группъ, вліяніемъ опредѣленнаго дѣятеля, при чемъ происходятъ группы, одаренныя свободнымъ углероднымъ сродствомъ и взаимнодѣйствующія въ моментъ образованія (синтезъ ароматическихъ углеводородовъ, синтезъ кислотъ изъ феноловъ и углекислоты или изъ углекислоты и металлорганическихъ соединеній натрія и т. п.). Есть наконецъ случаи, едва ли не болѣе еще замѣчательные, но къ сожалѣнію не разработанные, основывающіеся на спеціальномъ свойствѣ извѣстной группы дѣйствовать своимъ углемъ на уголь другихъ группъ, вызывая для того перегруппировку въ химическомъ строеніи. Таковы: образованія коричной кислоты и ацетона, при дѣйствіи хлористаго ацетена на бензойнокислыя соли и на мэтилатъ натрія [1]).

[1]) Въ этомъ отношеніи хлорацетенъ заслуживаетъ, безспорно, большаго вниманія и болѣе основательнаго изученія, чѣмъ тѣ, которыхъ предметомъ онъ былъ до нынѣ.

Вліяніе химическаго положенія углерода въ частицѣ. 307. Порядокъ непосредственнаго химическаго взаимнодѣйствія углеродныхъ паевъ въ частицѣ имѣетъ, какъ замѣчено выше, мало вліянія на ея главные химическіе признаки, но за то этимъ порядкомъ условливается въ значительной степени (вмѣстѣ съ изомеріей) натура болѣе простыхъ органическихъ продуктовъ, бывающихъ результатомъ дѣйствія на частицу разрушительныхъ вліяній (напр. сильнаго окисленія и т. п.) и, вмѣстѣ, бо́льшая или меньшая склонность частицы къ распаденію. Здѣсь, къ сожалѣнію, еще такъ мало фактовъ, что рано было бы искать въ нихъ правильностей, но различіе продуктовъ окисленія изомерныхъ третичныхъ алкоголей (см. § 131), — изомерныхъ гомологовъ бензола (см. § 115),—прочность ароматическихъ веществъ сравнительно съ предѣльными, — еще бо́льшая прочность нафталина и т. п., достаточно обнаруживаютъ значеніе группировки углеродныхъ паевъ.

Что касается зависимости связи углероднаго пая съ другими такими же паями отъ натуры тѣхъ элементовъ, которые соединены съ первымъ, то здѣсь выдается въ особенности вліяніе кислорода и азота. Кислородъ, если онъ связанъ съ паемъ угля обѣими единицами сродства, повидимому, вообще ослабляетъ связь этаго пая съ остальнымъ углемъ и увеличиваетъ его стремленіе къ окончательному окисленію: группа CO, находящаяся въ составѣ, подъ окисляющимъ вліяніемъ (напр., электролиза и проч.) иногда отщепляется въ видѣ углекислоты. Присутствіе въ частицѣ пая азота, дѣйствующаго на уголь болѣе чѣмъ одной единицей сродства, обнаруживается, съ своей стороны, образованіемъ ціанистыхъ соединеній, когда частица распадается вслѣдствіе возвышенной температуры. Въ самомъ дѣлѣ, ціанистыя соединенія появляются не только изъ тѣхъ частицъ, гдѣ группа (CN)′ уже была готова, но и во многихъ другихъ случаяхъ. Происхожденіе этихъ соединеній—образованіе группы CN—облегчается, если ему благопріятствуетъ стремленіе амміакальнаго водорода къ соединенію съ кислородомъ окисленнаго угля (переходъ амидовъ въ нитрилы).

Вліяніе натуры, количества и химическаго положенія водорода въ частицѣ. 308. По своей одноатомности, водородъ, разумѣется, не можетъ оказывать вліянія на усложненіе углеродистыхъ частицъ, а между тѣмъ онъ присутствуетъ въ большинствѣ ихъ; и вотъ — причина, почему часто, такъ естественно и удобно,

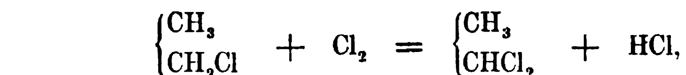
вещества болѣе сложныя, при сравненіи съ своими простѣйшими аналогами, могутъ быть разсматриваемы какъ продукты замѣщенія водорода послѣднихъ различными группами. Аналогія замѣщенныхъ продуктовъ (содержащихъ паи другихъ элементовъ вмѣсто водорода) со своими нормальными веществами естественно остается особенно явною, если замѣщающіе паи одноатомны (напр., галоиды), какъ самъ водородъ, и гдѣ, слѣдовательно, замѣщеніе не повело за собою никакихъ усложненій — никакихъ существенныхъ перемѣнъ въ строеніи частицы.

Значеніе способа химическаго помѣщенія водорода въ составѣ углеродистаго вещества весьма важно; въ подтвержденіе стоитъ указать здѣсь только различіе водорода углеводородистыхъ группъ, водорода воднаго (водорода водяныхъ остатковъ) и амміакальнаго.

Въ непосредственное соединеніе съ углемъ водородъ вводится не легко (см. синтезъ углеводородовъ); прибавка его къ углю готовыхъ органическихъ частицъ удается лишь въ состояніи выдѣленія и, въ особенности,—при выдѣленіи водорода щелочными металлами (амальгамой натрія). Водородъ, разъ соединившись съ углемъ, отдѣляется отъ него трудно; отдѣленіе это совершается по преимуществу подъ вліяніемъ хлора и брома (охлореніе, обромленіе), азотной кислоты (нитрованіе), сѣрнаго ангидрида (образованіе сульфосоединеній), иногда же — и щелочными металлами (замѣщеніе H въ ацетиленѣ натріемъ). Этотъ, именно, непосредственно связанный съ углемъ водородъ и назывался металептическимъ въ отличіе отъ сочетательнаго (воднаго, амміакальнаго) водорода. Замѣщеніе металептическаго водорода составляло металептическое замѣщеніе.—Вліяніе количества водорода металептическаго на главную химическую функцію частицы — не рѣзко; въ поясненіе опять достаточно указать на явленіе гомологіи и изологіи. Оно важнѣе, впрочемъ, чѣмъ можетъ казаться съ перваго взгляда. Въ самомъ дѣлѣ, количество водорода, прямо связаннаго съ углемъ, условливаетъ число возможныхъ случаевъ его размѣщенія по отношенію къ углю, а слѣдовательно — и число настоящихъ изомеровъ. Вліяніе различія въ этомъ размѣщеніи, съ своей стороны, выражается въ различіи свойствъ изомерныхъ тѣлъ, а это различіе не маловажно, какъ по отношенію къ физическимъ, — такъ и по отношенію къ химическимъ свойствамъ веществъ. Доказательствомъ служитъ изомерія между первичными, вторичными и третичными алкоголями, и проч.

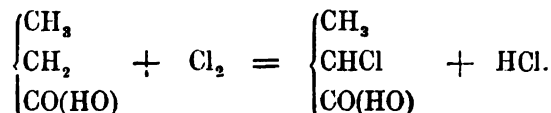
Патура паевъ, присутствующихъ въ частицѣ, повидимому, иногда можетъ имѣть на водородъ, соединенный съ углемъ, опредѣленное вліяніе, дѣлая его, напр., болѣе склоннымъ къ обмѣну (водородъ нитроформа и нитрованныхъ ацетонитриловъ).

Связь между паемъ углерода и непосредственно съ нимъ соединенными паями водорода становится вообще, повидимому, слабѣе, какъ скоро этотъ углеродный пай связанъ еще съ кислородомъ, или галоидомъ, или даже съ окисленнымъ углемъ. Въ самомъ дѣлѣ, при дѣйствіи хлора замѣщается, при обыкновенныхъ условіяхъ, по крайней мѣрѣ, тотъ водородъ, который соединенъ съ углеродомъ, уже связаннымъ съ галоидомъ и т. п. Напримѣръ:



$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2Cl \end{cases} + Cl_2 = \begin{cases} CH_3 \\ CHCl_2 \end{cases} + HCl,$$

или



$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases} + Cl_2 = \begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CO(HO) \end{cases} + HCl.$$

При окисленіи первичныхъ спиртовъ, какъ извѣстно, также захватывается первымъ водородъ группы $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$ и проч.

Водородъ, прямо соединенный съ кислородомъ (водный), рѣзко вліяетъ на свойства частицы, по своей особенной склонности къ обмѣну. Эта склонность, притомъ, находится въ значительной зависимости отъ натуры другихъ паевъ, хотя и не соединенныхъ прямо съ кислородомъ, удерживающимъ водородъ, но присутствующихъ въ частицѣ. Доказательствомъ будетъ различіе воднаго водорода алкоголей и кислотъ вообще, или — нормальныхъ и охлоренныхъ или нитрованныхъ феноловъ и т. п. Иногда, и количество или способъ химическаго размѣщенія паевъ въ радикалѣ, удерживающемъ водный остатокъ, можетъ вліять на характеръ водорода, находящагося въ послѣднемъ (напр., различіе воднаго водорода алкоголей и феноловъ). Всѣ эти случаи зависимости свойствъ отъ химическаго помѣщенія водяныхъ остатковъ стоятъ въ числѣ важныхъ причинъ изомеріи. Характеристическое замѣщеніе воднаго водорода при дѣйствіи металлическихъ окисловъ— или легкое выдѣленіе его щелочнымъ металломъ, — выдѣленіе его вмѣстѣ съ кислородомъ и замѣщеніе галоидомъ подъ влія-

ніемъ галоидоводородныхъ кислотъ (особенно — іодоводородной), а, въ особенности, такое же выдѣленіе и замѣщеніе дѣйствіемъ галоидныхъ соединеній фосфора — вообще достаточно характеризуютъ присутствіе воднаго водорода. Къ этому присоединяется еще обыкновенно выдѣленіе воднаго водорода и кислорода въ видѣ воды, или просто нагрѣваніемъ, или, по крайней мѣрѣ — дѣйствіемъ веществъ, имѣющихъ сильное стремленіе къ соединенію съ водою (фосфорнымъ ангидридомъ и т. п.). — Количество воднаго водорода въ частицѣ, съ своей стороны, значитъ много: имъ условливается то, сколько разъ могутъ происходить съ частицей опредѣленныя характеристическія превращенія (атомность, основность).

Присутствіе въ частицѣ водорода, соединеннаго непосредственно съ азотомъ (амміакальнаго), выдается менѣе рѣзко, нежели присутствіе воднаго водорода. То же самое можно сказать и о количествѣ амміакальнаго водорода. Обстоятельство это условливается тѣмъ, что наиболѣе характеристичныя функціи амміакальныхъ производныхъ опредѣляются не водородомъ, какъ въ гидратахъ, а присутствіемъ азота; функціи же, условливаемыя амміакальнымъ водородомъ, разсматриваются какъ второстепенныя. — Между тѣмъ, однако же, зависимость этихъ послѣднихъ отъ его присутствія и его количества — довольно значительна (этилированіе аминовъ, металло-замѣщенныя производныя амидовъ и проч.).—Также существуетъ и зависимость амміакальнаго водорода отъ натуры другихъ элементовъ (кромѣ углерода), присутствующихъ въ частицѣ,—зависимость, условливающая нерѣдко изомерію. Къ явленіямъ этой зависимости относится, напр., вымѣниваемость амміакальнаго водорода амидовъ и имидовъ на металлъ, не имѣющая мѣста для водорода въ аминахъ. Для послѣднихъ, обмѣнъ амміакальнаго водорода на алкогольные радикалы служитъ и лучшимъ признакомъ его присутствія, и мѣриломъ его количества. Далѣе, для амміакальнаго водорода вообще характеристична выдѣляемость, вмѣстѣ съ азотомъ, дѣйствіемъ азотистаго ангидрида съ водою, — реакція, ведущая обыкновенно къ образованію гидратовъ. Также характеристична для водорода остатка NH_2, когда этотъ послѣдній находится въ ароматическихъ соединеніяхъ, замѣщаемость паемъ азота — образованіе діазосоединеній.

Въ соединеніяхъ аммонійнаго типа, одинъ изъ паевъ водорода, соединенный съ азотомъ, обыкновенно отличается менѣе

прочною связью и способностью выдѣляться особливо отъ остальныхъ амміакальныхъ паевъ водорода (выдѣленіе аминовъ изъ солей замѣщенныхъ аммоніевъ).

Значеніе кислорода въ углеродистыхъ тѣлахъ. 309. По своей двуатомной натурѣ, и по распространенію въ массѣ углеродныхъ соединеній, кислородъ, по преимуществу, есть тотъ элементъ, который связываетъ углеродистые остатки и производитъ нецѣльныя (сочетанныя) частицы. Отсюда—понятно, почему замѣщеніе воднаго водорода радикалами, дающее начало нецѣльнымъ частицамъ, представляетъ одинъ изъ обыкновеннѣйшихъ случаевъ сочетательнаго замѣщенія,—замѣщенія, при которомъ, въ противоположность металептическому, сохраняется обособленность связываемыхъ радикаловъ. Пай кислорода, самъ по себѣ, разумѣется, способенъ связать только два радикала, но, благодаря многоатомности угля и зависящей отъ того многоатомности радикаловъ, въ частицу можетъ входить много паевъ кислорода, и такъ какъ каждый изъ нихъ способенъ служить связывающимъ средствомъ, то помощью кислорода достигается неопредѣленно большое скопленіе радикаловъ въ частицѣ (поли-этиленные алкоголи и т. п.). Присутствіемъ кислорода въ значительной степени условливается характеръ частицъ, и количество его является, и въ этомъ отношеніи, имѣющимъ болѣе рѣзкое, осязательное вліяніе, чѣмъ, напр., количество присутствующаго водорода. Способъ помѣщенія кислорода въ частицѣ также играетъ важную роль; къ тому же изъ числа органогеновъ (угля, водорода, кислорода и азота) кислородъ—единственный элементъ, во многихъ случаяхъ легко и прямо вступающій въ составъ частицы этихъ веществъ (окисленіе алкоголей и альдегидовъ и проч.). Обстоятельство это въ высокой степени усиливаетъ значеніе кислорода.

Кислородъ, соединенный съ углемъ обѣими единицами сродства, вообще стремится придать частицѣ кислотный оттѣнокъ: если она, содержа водородъ вмѣсто кислорода, была бы щелочна, то теперь щелочныя свойства или выражены въ ней очень слабо, или совсѣмъ отсутствуютъ; если же частица была кисла, то кислотность, вмѣстѣ съ количествомъ кислорода, прибываетъ. Вообще, вещество, обогащаясь кислородомъ, теряетъ склонность къ взаимодѣйствію съ кислотными тѣлами, и пріобрѣтаетъ способность реагировать съ веществами щелочными.

Особенный характеръ принадлежитъ, повидимому, кислороду, помѣщенному въ группѣ (CHO)' — и въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ (въ окиси этилена и т. п.) — характеръ, условливающій особенную функцію частицъ, гдѣ эта группа находится. Пай кислорода здѣсь обладаетъ характеристичною подвижностью, свойствомъ, — оставаясь соединеннымъ съ своимъ углемъ половиною сродства, — дѣйствовать другою половиною на новые паи или группы (окисленіе альдегидовъ, переходъ ихъ въ полимеры, образованіе гидратаминовъ, поли-этиленныхъ алкоголей и проч.).

Введеніе кислорода въ соединеніе съ углемъ частицы и увеличеніе его количества въ составѣ веществъ достигается или прямымъ окисленіемъ (дѣйствіе кислорода воздуха, особенно при помощи губчатой платины, озона, металлическихъ перекисей и кислотъ, напр., перекиси марганца съ сѣрной кислотой, двухромокислаго калія съ той же кислотой, азотной кислоты и т. п.) или — двойнымъ разложеніемъ (обмѣнное разложеніе галоидныхъ производныхъ съ окислами и т. п.). Уменьшеніе количества такого же кислорода — и, вмѣстѣ, обыкновенно, замѣщеніе его водородомъ — имѣетъ мѣсто подъ вліяніями сильно возстановляющими, особенно — при дѣйствіи насцированнаго (выдѣляющагося) водорода. Оно же иногда можетъ быть достигаемо косвенно: сначала — обмѣномъ на хлоръ (дѣйствіемъ PCl_5), потомъ дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода и проч.

Значеніе кислорода водяныхъ остатковъ уже было охарактеризовано (см. предыд. §), и остается прибавить только, что кислородъ водяныхъ остатковъ замѣщенныхъ, т. е. такіе паи его, которые служатъ связью между радикалами, отличаются способностью, обыкновенно при участіи элементовъ воды, отдѣлять одинъ изъ связуемыхъ радикаловъ и, вмѣсто него, принимать пай водорода (распаденіе ангидридовъ и ангидридо-гидратовъ на гидраты). Въ рѣдкихъ случаяхъ, связывавшій кислородъ, вмѣсто перехода въ водяной остатокъ, присоединяется обѣими единицами своего сродства къ углю одного изъ отдѣляющихся радикаловъ; тогда вмѣсто гидрата, распаденіемъ нецѣльной частицы, рождается ангидридъ (разложеніе сложныхъ эфировъ альдегидныхъ и кетонныхъ). — Образованіе нецѣльныхъ частицъ, введеніемъ въ частицы связующаго кислорода, обыкновенно происходитъ послѣдовательными двойными разложеніями: сначала — образованіемъ гидрата, потомъ — замѣщеніемъ его водорода. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ введеніе это удается и сразу, однимъ двой-

нымъ разложеніемъ (напр., образованіе простыхъ эфировъ помощью алкогольнаго галоидангидрида и безводнаго металлическаго окисла).

Кислородъ, соединенный съ азотомъ, вообще, вліяетъ на химическую функцію частицы менѣе (нитропродукты), чѣмъ кислородъ, помѣщенный въ ней другимъ образомъ. Онъ можетъ, однако же, усиливать вымѣниваемость водорода (фенолъ и нитрофенолъ, нитроформъ). Свойства этаго кислорода весьма характеристичны; рыхлость его связи выражается при возвышенной температурѣ въ сожигающемъ дѣйствіи на другіе элементы частицы. Замѣщаемость кислорода группы NO_2 водородомъ H_2, при возстановляющихъ вліяніяхъ (амидопродукты — изъ нитропродуктовъ), отдѣленіе его дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали или амальгамой натрія (образованіе азосоединеній) составляютъ ясные признаки нитрованныхъ ароматическихъ тѣлъ.

Значеніе азота въ углеродистыхъ тѣлахъ. 310. Различные способы помѣщенія азота въ частицѣ углеродистыхъ веществъ указаны выше: изъ числа ихъ, четыре охарактеризованы въ общемъ очеркѣ азотистыхъ органическихъ соединеній (см. § 250); пятый представляютъ нитрованныя тѣла. Какъ особый случай могутъ быть еще указаны нитрозосоединенія (см. § 126), но число представителей этаго рода веществъ нынѣ еще чрезвычайно ограниченно. Азотъ, связывая бо̀льшее или меньшее число радикаловъ, является часто причиной образованія нецѣльной частицы. Когда пай азота дѣйствуетъ тремя единицами сродства, то, изъ числа обыкновенныхъ элементарныхъ составныхъ частей органическихъ тѣлъ, онъ, повидимому, обнаруживаетъ всего болѣе сродства къ водороду. Для того чтобы соединиться съ этимъ элементомъ частью своего сродства, азотный пай нерѣдко бываетъ способенъ оставлять нѣкоторые изъ углеродныхъ паевъ, съ которыми онъ былъ соединенъ (ср. §§ 252 и 275). Четвертая единица сродства азотнаго пая тоже можетъ являться причиною, удерживающею особый радикалъ въ частицѣ (въ сполна замѣщенныхъ аммоніяхъ), но случаевъ, гдѣ бы и пятая единица азотнаго сродства насыщалась углемъ радикала — не извѣстно. Когда 4 единицы азотнаго сродства насыщены, то пятая, повидимому, получаетъ особенную склонность къ соединенію съ галоидами или съ группами характера кислотнаго. Двѣ, остающіяся свободными, единицы сродства азота, обыкновенно, удерживаютъ свою

способность дѣйствовать, каковъ бы ни былъ способъ помѣщенія въ частицѣ азотнаго пая, фунгирующаго тремя единицами сродства. Обстоятельство это придаетъ большинству азотистыхъ частицъ характеристичную склонность къ прямымъ соединеніямъ, преимущественно — съ кислотами. Съ этой точки зрѣнія, становится понятно, что число частицъ присоединяемыхъ прямо частицей азотистаго вещества находится, обыкновенно, въ непосредственной зависимости отъ количества содержавшихся въ ней паевъ азота. Но такъ какъ величина склонности азотистыхъ паевъ къ этому роду соединеній зависитъ отъ вліянія остальныхъ составныхъ частей вещества, а положеніе азотныхъ паевъ по отношенію къ этимъ составнымъ частямъ, можетъ быть не одинаково, то иногда число частицъ кислоты, присоединенныхъ частицей азотнаго тѣла, можетъ и не отвѣчать числу паевъ азота, или, изъ этихъ послѣднихъ, одни обнаруживаютъ болѣе —, другіе — менѣе склонности къ присоединенію кислотныхъ частицъ.

Значеніе галоидовъ въ углеродистыхъ тѣлахъ. 311. Входя въ органическія частицы, галоиды, по своей одноатомности, не могутъ измѣнять степени ихъ усложненія [1]). Отсюда — возможность ближайшаго сопоставленія каждаго углеродистаго вещества съ его галоидными производными. За то химическія отношенія углеродныхъ веществъ часто значительно измѣняются съ появленіемъ въ частицѣ галоидовъ. Два изъ этихъ элементовъ — хлоръ и бромъ — принадлежатъ, вслѣдъ за кислородомъ, къ числу элементовъ наиболѣе легко вводимыхъ въ составъ углеродистыхъ тѣлъ, — въ соединеніе съ ихъ углемъ. Наоборотъ, по энергіи своего сродства къ различнымъ, — преимущественно, металлическимъ — элементамъ, галоиды сравнительно легко могутъ быть замѣняемы въ углеродистыхъ тѣлахъ другими паями или группами. Правда, ихъ присутствіе въ частицѣ галоидныхъ производныхъ (гдѣ они соединены непосредственно съ углемъ) часто не можетъ быть обнаружено быстро, обыкновенными реагентами, но двойное разложеніе галоидосодержащей частицы вообще все таки можетъ совершиться при тѣхъ или другихъ условіяхъ.

Необходимо замѣтить, что болѣе или менѣе легкая вымѣниваемость галоида, соединеннаго съ углемъ, находится въ значи-

[1]) Исключеніе составляетъ только одно изъ нынѣ извѣстныхъ органическихъ соединеній — уксусноокислый іодъ (см. § 228).

тельной зависимости отъ другихъ составныхъ частей галоидосодержащаго вещества. Въ самомъ дѣлѣ, въ кислотныхъ хлорангидридахъ, хлоръ группы $(COCl)'$ отдѣляется отъ угля весьма легко, — легче чѣмъ хлоръ металлическихъ соединеній. Содержаніе это служитъ доказательствомъ вліянія присутствующаго кислорода на характеръ галоида. Съ другой стороны, самый способъ химической группировки угля и водорода въ галоидосодержащихъ безкислородныхъ частицахъ тоже вліяетъ на отношенія галоида; примѣровъ, подтверждающихъ это—достаточно. Хлоръ хлорангидридовъ, принадлежащихъ нормальнымъ алкоголямъ (этильному, амильному), при нагрѣваніи съ водою, вымѣнивается на водяной остатокъ весьма медленно и трудно, а хлорангидридъ триметилкарбинола (третичнаго бутильнаго алкоголя), при тѣхъ же условіяхъ, превращается въ этотъ алкоголь легко и быстро. Галоидныя производныя ароматическихъ углеводородовъ могутъ вымѣнивать заключающіеся въ нихъ галоидные паи, смотря по ихъ положенію въ частицѣ, или легко (напр. въ $C_6H_5CH_2Cl$) или необыкновенно трудно (какъ въ $C_6H_4ClCH_3$).

Общіе способы введенія галоидовъ въ органическія тѣла уже извѣстны читателю (см. §§ 119 и 202), но въ особенности стоитъ замѣтить, что, при всемъ химическомъ сходствѣ хлора и брома, ихъ замѣщающее дѣйствіе не всегда одинаково. Хотя общія заключенія здѣсь еще пока едва ли возможны, но можно утверждать, что результаты охлоренія и обромленія находятся не только въ правильной зависимости отъ химическаго расположенія водородныхъ паевъ (т. е. отъ того, какое именно изомерное видоизмѣненіе подвергается реакціи), но и отъ того, что замѣщеніе тѣхъ или другихъ паевъ водорода, если охлоряется или обромляется одно и то же вещество, условливается, съ одной стороны, натурою галоида, съ другой — условіями, при которыхъ совершается самый ходъ замѣщенія. Кромѣ относящихся сюда фактовъ, приведенныхъ ранѣе (ср. §§ 119a и 121), можно указать здѣсь еще на то, что однообромленный бромистый изопропилъ и двубромистый пропиленъ тожественны, но при сильномъ, сразу произведенномъ, обромленіи бромистаго изопропила можно получить трехобромленный бромистый изопропилъ, и продуктъ этотъ оказывается изомернымъ, а не тожественнымъ съ двуобромленнымъ двубромистымъ пропиленомъ.

Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что хотя іодозамѣщенные продукты и аналогичны съ хлористыми и бро-

мистыми, но способы ихъ образованія совершенно не похожи и, до нѣкоторой степени, даже противоположны способамъ образованія послѣднихъ (ср. § 119а). Также и отношенія іода, находящагося въ соединеніи съ углемъ органическихъ веществъ, отличаются нерѣдко отъ отношеній хлора и брома: іодистыя соединенія легче отдаютъ галоидъ и болѣе склонны къ двойнымъ разложеніямъ: помощью ихъ иногда удается достигнуть реакцій, не имѣющихъ мѣста съ охлоренными и обромленными аналогами. Напр., чистыя реакціи цинкорганическихъ соединеній удаются въ извѣстныхъ случаяхъ съ іодозамѣщенными тѣлами, но не идутъ съ хлористыми. Причина заключается здѣсь, кажется, преимущественно, въ измѣняющемъ дѣйствіи хлористаго цинка, въ моментъ образованія, на органическую частицу, — дѣйствіи, не свойственномъ цинку іодистому.

Количество галоида, вошедшаго въ органическую частицу, подобно количеству водяныхъ остатковъ, разумѣется, условливаетъ то, какое число разъ можетъ повториться опредѣленное обмѣнное разложеніе, или — какъ вообще выражаются — атомность вещества. Подъ этимъ выраженіемъ можно разумѣть, собственно, атомность радикала, соединеннаго съ паями галоида — атомность, находящуюся въ прямой зависимости отъ количества паевъ галоида, присутствующаго въ частицѣ или способнаго присоединиться къ ней. Кромѣ того, присутствующій въ частицѣ галоидъ можетъ имѣть и другое значеніе: онъ вліяетъ на химическія отношенія другихъ элементарныхъ составныхъ частей тѣла. Вліяніе это походитъ на вліяніе кислорода: съ увеличеніемъ количества галоида характеръ частицы принимаетъ оттѣнокъ болѣе и болѣе кислотный.

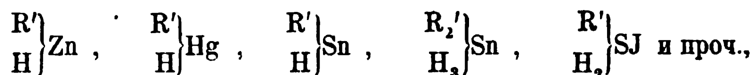
Въ прямомъ соединеніи не съ углемъ, а съ другими элементами, галоиды тоже встрѣчаются въ углеродистыхъ веществахъ. Въ этихъ случаяхъ, ихъ паямъ принадлежитъ характеръ аналогичный тому, которымъ они обладаютъ въ безуглеродныхъ соединеніяхъ тѣхъ же элементовъ. Въ соединеніи съ кислородомъ галоиды бываютъ рѣдко и отличаются тогда легкою выдѣляемостью (ср. § 228). Соединенные съ азотомъ (въ замѣщенныхъ аммоніяхъ, а можетъ быть — и въ галоидныхъ соединеніяхъ ціана) съ металлами и т. п. (въ галоидныхъ соединеніяхъ металлорганическихъ группъ) галоиды вообще являются способными вступать въ обмѣнъ легко и быстро, а слѣдовательно и обнаруживаться обыкновенными реагентами. Исключеніе составляетъ хлоръ, соединен-

ный съ окисленной сѣрой (въ хлорангидридахъ сульфокислотъ), вымѣнивающійся труднѣе, чѣмъ хлоръ, связанный съ окисленнымъ углемъ въ кислотныхъ хлорангидридахъ.

Значеніе различныхъ другихъ элементовъ, входящихъ въ составъ органическихъ веществъ. 312. Кромѣ такъ называемыхъ органогеновъ — угля, водорода, кислорода, азота, и кромѣ галоидовъ — всѣ остальные элементы способны входить въ составъ углеродистыхъ частицъ, но не для всѣхъ ихъ извѣстны соединенія, въ которыхъ бы они находились въ прямой связи съ углемъ. Будучи связаны съ углеродистыми группами посредственно — помощью кислорода, азота и т. п. — элементы обыкновенно оказываютъ тѣ же химическія отношенія, какъ и въ безуглеродныхъ своихъ соединеніяхъ (таковы, напр., соли органическихъ кислотъ съ различными металлами, соли органическихъ щелочей съ минеральными кислотами и проч.). Наименѣе строго прилагается это правило къ сложнымъ эфирамъ минеральныхъ кислотъ, изъ которыхъ кислоты эти не выдѣляются такъ быстро, какъ это бываетъ съ солями (см. §§ 128 и 232). Въ этомъ содержаніи сложныхъ эфировъ обнаруживается свойство гидрогенизированнаго угля трудно разставаться съ тѣми паями, которые соединены съ нимъ.

Настоящимъ помѣщеніемъ элементовъ въ составъ органической частицы признается обыкновенно случай непосредственнаго соединенія ихъ съ углеродомъ, какъ это бываетъ, напр., въ металлорганическихъ веществахъ. Эти случаи характеризуются бо́льшею частью тѣмъ, что присутствіе элемента перестаетъ обнаруживаться непосредственно дѣйствіемъ обыкновенныхъ реагентовъ. Способность такого соединенія съ углеродомъ принадлежитъ, повидимому, не всѣмъ элементамъ, по крайней мѣрѣ для нѣкоторыхъ изъ нихъ вовсе не извѣстны производныя этаго рода. Если элементъ многоатоменъ, то, соединившись частью своего сродства съ углеродомъ, онъ можетъ связывать остальною частью различные другіе паи, съ которыми онъ способенъ соединяться. Эти послѣдніе, поступая такимъ образомъ въ частицу, пріобрѣтаютъ тѣ или другіе опредѣленные признаки, смотря по натурѣ элемента, ихъ связывающаго. Такъ, напримѣръ, для водорода въ остаткѣ $(HS)'$ характеристична способность съ особенною легкостью вымѣниваться на металлы, — способность, присущая ему и въ частицѣ сѣроводорода. Самое присутствіе остатка $(HS)'$ въ углеродистыхъ частицахъ, очевидно, основывается на способности

сѣры соединяться съ водородомъ, и понятно, что если бы сѣра не могла вовсе образовать водородистыхъ соединеній, то существованіе меркаптановъ сдѣлалось бы не возможнымъ. Основываясь на подобныхъ соображеніяхъ, не трудно видѣть, что многія изъ частицъ, которыхъ существованіе покажется возможнымъ, если принимать во вниманіе одну только атомность элемента, не существуютъ на дѣлѣ потому, что натура этаго элемента и вліяніе на него другихъ составныхъ частей вещества дѣлаютъ его неспособнымъ къ соединенію съ тѣмъ или другимъ изъ элементовъ. Сюда относятся, вѣроятно: несуществованіе (или, по крайней мѣрѣ, затруднительность образованія, вслѣдствіе которой тѣла эти еще не получены) соединеній:



а также первичныхъ и вторичныхъ арсиновъ и стибиновъ и т. п. (ср. § 292).—Далѣе, руководясь тѣми же соображеніями, не трудно видѣть, что аналогіи, существующія, напр., между нѣкоторыми углеродистыми частицами, заключающими только одни органогены, и между опредѣленными металлорганическими производными извѣстныхъ элементовъ, едва ли бы могли имѣть мѣсто для нѣкоторыхъ другихъ металлорганическихъ производныхъ тѣхъ же элементовъ. Такъ, напр., роль кремнія въ его органическихъ производныхъ и роль угля въ тѣлахъ соотвѣтствующаго строенія, безспорно, имѣютъ много сходства; какъ уголь, такъ и кремній— оба могутъ соединяться съ водородомъ, но характеръ углеводородовъ и водородистаго кремнія не одинаковъ. Основываясь на этомъ, приходится ожидать, что значеніе пая кремнія можетъ походить на значеніе углероднаго пая до тѣхъ поръ только, пока все его сродство насыщается углемъ; но если способны существовать и такія кремнеорганическія соединенія, гдѣ пай кремнія будетъ связанъ, частью съ углемъ, частью съ водородомъ, то эти соединенія едва ли будутъ походить на тѣ органическія тѣла, въ которыхъ, при соотвѣтствующемъ строеніи, та же извѣстная роль принадлежитъ паю углерода.

Зависимость свойствъ отъ строенія и состава вообще. Схематическое опредѣленіе строенія. 313. Химическая натура сложнаго вещества опредѣляется натурой и количествомъ составныхъ частей и химическимъ строеніемъ его час-

тицы (см. § 48); но данная химическая натура,—совокупный характеръ соединенія—слагается изъ химическихъ отношеній его элементарныхъ составныхъ частей. Согласно этому, и познакомившись съ изложенными въ предыдущихъ главахъ фактами въ ихъ взаимной зависимости, обративъ также вниманіе на предложенныя, въ послѣднихъ параграфахъ, попытки обобщенія, — читатель, безъ сомнѣнія, найдетъ необходимымъ нѣкоторое измѣненіе приведеннаго правила. Правилу этому можетъ быть данъ теперь слѣдующій видъ: химическія отношенія каждаго элементарнаго пая, находящагося въ сложной частицѣ, опредѣляются, съ одной стороны, его натурой и способомъ химическаго помѣщенія въ частицѣ, съ другой — натурой, количествомъ и химическимъ расположеніемъ остальныхъ паевъ, заключенныхъ въ той же частицѣ. — Натуру элементовъ еще приходится пока только изучать, не пускаясь въ объясненіе ея сущности, но что касается вліянія химическаго помѣщенія элементарнаго пая въ частицѣ на его свойства и вліянія на эти свойства другихъ элементарныхъ составныхъ частей той же частицы, то здѣсь, какъ читатель видѣлъ, могутъ быть подмѣчены извѣстныя правильности и формулированы нѣкоторыя обобщенія. Обобщенія эти еще очень шатки и поверхностны, но, руководясь ими, уже нерѣдко можно, съ достаточной достовѣрностью, дѣлать заключенія о химическомъ строеніи вещества по его превращеніямъ и, наоборотъ, предвидѣть до нѣкоторой степени свойства тѣла, имѣющаго опредѣленное, извѣстное химическое строеніе. — При бо̀льшей разработкѣ, такія обобщенія, безъ сомнѣнія, пріобрѣтутъ болѣе твердыя основанія, болѣе опредѣленный видъ и заслужатъ названіе законовъ.

Отысканіе всевозможныхъ случаевъ химическаго сочетанія паевъ въ частицахъ — случаевъ, удовлетворяющихъ требованію одной только атомности элементовъ — составляетъ задачу чисто схематическую. Она можетъ разрѣшаться, напр. (для менѣе сложныхъ частицъ, по крайней мѣрѣ), довольно просто тѣмъ, что, принявъ за исходную точку извѣстный, дѣйствительно существующій углеводородъ со всѣми его изомерными видоизмѣненіями, можно для каждаго изъ этихъ видоизмѣненій брать всевозможные случаи замѣщенія водорода, сначала элементарными паями, потомъ различными безуглеродными остатками и, наконецъ, радикалами болѣе и болѣе сложными. Само собою разумѣется, что, употребляя такой искусственный пріемъ, необходимо каждый разъ

вникать въ химическое строеніе, изображаемое полученной формулой, для того, чтобы избѣгнуть ошибокъ и не принять за выраженіе дѣйствительно различныхъ случаевъ строенія формулъ, происшедшихъ различными замѣщеніями, но въ сущности представляющихъ частицы строенія тожественнаго. При помощи соотвѣтственныхъ реакцій, остается далѣе искать дѣйствительнаго полученія частицъ, формулы строенія которыхъ найдены заранѣе и которыя еще не извѣстны. Безъ сомнѣнія, окажется не мало веществъ, кажущихся возможными съ точки зрѣнія атомности и строенія, но неспособныхъ существовать въ дѣйствительности (ср. §§ 46 и 49), и это несуществованіе, при достаточномъ количествѣ собранныхъ фактовъ, конечно, сдѣлается источникомъ новыхъ обобщеній, правильностей и законовъ. Такова, кажется, одна изъ важныхъ задачъ химіи, представляющаяся ей въ недалекомъ будущемъ.

ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

Предлагая это сочиненіе учащимся читателямъ, авторъ находитъ не лишнимъ высказать, что онъ считаетъ трудъ свой пособіемъ, по преимуществу, для тѣхъ, кто намѣренъ изучать химію вполнѣ и для нея самой. Здѣсь слишкомъ много подробностей и обобщеній для нуждающагося въ химическихъ знаніяхъ, какъ въ средствѣ для другихъ цѣлей, но для всякаго — слишкомъ мало фактическихъ подробностей. Отсюда — названіе «Введеніе къ полному изученію», которое авторъ счелъ приличнымъ дать своему учебнику.

Учащійся будущій химикъ пусть позволитъ заключить это сочиненіе совѣтомъ: окончивъ чтеніе, приняться за него еще разъ сначала. То, что успѣлъ извлечь онъ, внимательно прочитавъ эту книгу до конца, будетъ достаточно для того, чтобы многое, при повторенномъ чтеніи, представилось ему съ бо̀льшею отчетливостью и ясностью, — чтобы ко многому онъ могъ отнестись теперь съ болѣе самостоятельной, критической точки зрѣнія и, не принимая на вѣру прочитаннаго, оцѣнилъ, съ одной стороны, взаимныя отношенія различныхъ фактовъ и соображеній, съ другой — достоинства и недостатки этихъ послѣднихъ.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ *).

А.

*) Составили г-жи В. Е. Богдановская и П. Е. Лазарева.

Б.

В.

Г.

Д.

Е.

Ж.

З.

И.

I.

К.

Л.

М.

Н.

О.

П.

P.

C.

Т.

У.

Ф.

Х.

Ц.

Ч.

Щ.

Э.